PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 16. 15. August 1904. 5. Jahrgang.

Redaktionsschluss für No. 17 am 17. August 1904.

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. Hallwachs, Lichtelektrische Ermüdung und Photometrie. S. 489

H. Ebert, Über das normale elektrische Feld der Erde. Erwiderung auf Herrn G. C. Simpsons Bemerkungen zu meiner Theorie des Erdfeldes. S. 499.

F. Paschen, Über eine von den Kathodenstrahlen des Radiums in Metallen erzeugte Sekundärstrahlung. S. 502.

H. A. Bumstead, Atmosphärische Radioaktivität. S. 504.

C. Böhm-Wendt, Über die Ionisation verschiedener Gase und Dämpfe durch Poloniumstrahlen. S. 509.

E. F. Burton, Über ein aus Rohpetroleum gewonnenes radioaktives Gas. S. 511.

J. J. Taudin Chabot, Eine neue Radiation oder eine neue Emanation II. S. 517.

H. Nagaoka, Über ein die Linien- und Bandenspektren, sowie die Erscheinungen der Radioaktivität veranschaulichendes dynamisches System. S. 517.

K. v. Wesendonk, Über die thermodynamische Herleitung der physikalisch-chemischen Gleichgewichts-Bedingungen. S. 521.

E. Ladenburg, Über die spektrale Energieverteilung der „Quecksilber-Lampe aus Quarzglas". S. 525.

A. Schmidt, Beschränkung und Erweiterung meines Helligkeitsgesetzes. S. 528.

M. Dieckmann, Über den Schlömilch-Wellendetektor. S. 529.

Besprechungen:

J. Bauschinger, Tafeln zur theoretischen Astronomie. S. 532.

E. Abbe, Gesammelte Abhandlungen. I. S. 532.

S. J. Barnett, Elemente der elektro-, magnetischen Theorie. S. 533.

H. Chipart, Die gyrostatische Theorie des Lichtes. S. 533.

L. A. Bauer, Die totale magnetische Energie der Erde. S. 534.

H. Schütz, Die Fortschritte der technischen Physik in Deutschland seit dem Regierungsantritt Kaiser Wilhelms II. S. 534.

O. Marr, Die neueren Kraftmaschinen, ihre Kosten und ihre Verwendung. S. 534.

B. Neumann, Die Metalle. S. 535.

B. Neumann, Tafeln zur Metallstatistik. S. 535.

F. Stolze, Optik für Photographen. S. 535.

O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik II. S. 535.

A. Gray, Lehrbuch der Physik. I. S. 536.

Berichtigung. S. 536.

Personalien. S. 536.

Gesuche. S. 536.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Lichtelektrische Ermüdung und Photometrie.

Von W. Hallwachs.[1])

Für die seit Entdeckung der lichtelektrischen Erscheinungen bekannten, aber bisher noch nicht aufgeklärten lichtelektrischen Ermüdungserscheinungen lieferten Untersuchungen, über welche im Folgenden referiert wird, eine Stufe der Erklärung. Die Erzielung der Resultate bedingte vorerst eine Verbesserung der Photometrie der lichtelektrisch wirksamen Strahlung, worüber hier ebenfalls referiert ist. Anregung zur vorliegenden Darstellung gaben mehrere jüngst in dieser Zeitschrift veröffentlichte Arbeiten[2]), sowie der Umstand, dass auch für die folgende Stufe der Erklärung, ebenso wie für die erste, sehr langfristige, die Veröffentlichung des bisher Festgestellten vermutlich zu weit hinausschiebende Versuchsreihen erforderlich sind.

§ 1. Gefässeinfluss.

In einer lichtelektrischen Zelle[3]) gelangten hochpolierte *Cu*-Platten unmittelbar nach Beendigung der Politur zur Untersuchung ihrer lichtelektrischen Empfindlichkeit. Nach dem Herausnehmen aus der Zelle lagerten sie dann an verschiedenen Stellen, um von Zeit zu Zeit wieder in der Zelle beobachtet zu werden. Dabei fand sich, dass im Freien lagernde Platten nach etwa 1,5 Stunden auf die Hälfte ihrer Empfindlichkeit gegangen waren, während sie im Zimmer dazu die doppelte Zeit, etwa 3^h oder mehr brauchten. Kamen die Platten in der Zwischenperiode in einen grossen Glaskasten von 0,5 m^3 Inhalt, so gingen sie erst in etwa 22^h auf die Hälfte und schliesslich hatten sie in einer Stöpselflasche von 1 Liter Inhalt dazu nicht weniger als je nach den Umständen 8—20 Tage nötig.

Diese Wirkung des Einschliessens in einen kleineren Raum während der Ermüdungsperiode möge Gefässeinfluss heissen, seine Konstatierung liefert einen Zugang zum Studium der Ursache der lichtelektrischen Ermüdung und zur Verbesserung der Photometrie lichtelektrisch wirksamer Strahlung.

§ 2. Photometrie der lichtelektrischen Strahlung.

Mit den Versuchen über die Ermüdung gingen solche zur Photometrieverbesserung Hand in Hand. Es war die Reproduzierbarkeit der lichtelektrisch wirksamen Strahlungsintensität für grosse Zeitdistanz zu ermöglichen, und der Ein-

1) Für die erfolgreiche Hilfe, welche mir die Herren Dr. W. Ziegler, jetzt in Santiago (Chile) und Dr. R. Lindemann bei dieser Arbeit geleistet haben, möchte ich ihnen auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

2) Blaas u. Czermak, diese Zeitschr. **5**, 363, 1904; Prüger, diese Zeitschr. **5**, 414, 1904 u. A.

3) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **13**, 40, 1904.

fluss der auch bei kurzen Beobachtungsintervallen noch verbleibenden Intensitätsschwankungen durch Beschaffung einer sich nur sehr langsam ändernden Vergleichszelle möglichst bequem eliminierbar zu machen.

Letzteres gelang mit Hilfe des erwähnten Gefässeinflusses und der Anwendung von *CuO*-Platten als elektrischem Empfänger. Auf die im Vergleich mit den Metallen geringe Ermüdung des *CuO* habe ich schon früher hingewiesen.[1]) Während eine *Cu*-Platte im Zimmer bereits nach im Mittel 3^h ihre Empfindlichkeit halbiert, braucht eine *CuO*-Platte dazu am gleichen Orte etwa 13 Tage, d. h. ungefähr 100 mal so lang. Der Einschluss der *CuO*-Platte in ein Gefäss dehnt nun diese Zeit noch sehr stark aus, z. B. bei einer in ein Glasgefäss mit aufgekittetem Quarzdeckel eingeschlossenen, lichtelektrischen *CuO*-Zelle, welche ein Jahr lang bei allen Versuchen als Vergleichszelle diente, auf nicht weniger als 330 Tage. Eine zweite ähnliche Zelle verhielt sich ebenso.

Der Besitz einer so langsam veränderlichen Eichzelle gestattet nun wiederum, die lichtelektrische Strahlung des Bogens genauer quantitativ zu studieren, die Ursachen ihrer bisher immer wieder hervorgehobenen grossen Schwankungen kennen zu lernen, sie teilweise zu beseitigen und so allmählich zur Reproduzierbarkeit der Intensität zu gelangen und die Schärfe der letzteren zu bestimmen. Ein Teil der Resultate dieser Untersuchung ist bereits an anderer Stelle veröffentlicht.[2])

Hinsichtlich der Lampe kam ich immer wieder auf die alte Hefner-Alteneckssche Kontaktlampe (Hauptstromlampe) zurück, da dieselbe die Lage ihres Regulierintervalls besonders sicher sowie gleichzeitig für den Strom und die Spannung, für welche sie einsteht, festhält, auch schnell und bestimmt auf gegebenen Strom und Spannung einzustellen ist. Zur Verkleinerung des Regulierintervalls stand die Lampe in einem Trog mit Vaselinöl. Die Einstellung der Stromstärke geschah durch einen variierbaren Nebenschluss zur Hauptstromspule, diejenige der Spannung durch Variierung des Vorschaltwiderstandes. Den Strom lieferte eine von jeder andern Stromentnahme abgeschaltete Akkumulatorenbatterie. Richtige Bogenzentrierung lies sich an zwei, nach vorn und nach neben, entworfenen Linsenbildern erkennen. Der magnetische Einfluss der Stromführungen in der Lampe, namentlich der Spulen, verdirbt bei allen benutzten Lampen die Zentrierung; zur Kompensation dienten anfänglich vorgelegte Magnete, später erhielten die Kohlenträger eine seitliche, etwa 15 *Cm.* ausladende Abkröpfung. Dann war der Bogen genügend weit von den Stromführungen, der magnetische Einfluss blieb, wenigstens für nicht allzu starke Ströme, ohne Wirkung. Beide Kohlenträger bekamen vollständige Zentriervorrichtungen[1]), welche jede der beiden Kohlen parallel zum Transportweg und ausserdem ihre Achsen in dieselbe Grade zu bringen gestatteten. Diese Operationen blieben auch während des Brennens ausführbar. Zur Messung der Spannung dienen von kräftigen, etwas fern von den Kohlen gelagerten Federn angetriebene, an den Kontaktstellen mit den Kohlen mit *Pt*-Blech umwickelte Stahlzangenklemmen, deren Anbrennen dicht dabei auf die Kohle geschobene Asbestpappe verhindert. Die Spannung an den Enden der Kohlen ergiebt sich durch Abziehen des in den Kohlen nach Vorversuchen pro Amp. und cm eintretenden Spannungsverlustes und der an Teilungen der Führungsstangen abzulesenden jeweiligen Kohlenlängen mit Hilfe einer Tabelle. Nach dem Entzünden der Lampe bleibt die Einbrennungsperiode auf endgültige Form der Kohlenspitzen abzuwarten.[2]) Für Homogenkohlen ist dieselbe kurz, für Dochtkohlen lang. Im Laufe der Untersuchung zeigte sich, dass auch die Strahlung mit Homogenkohlen erheblich konstanter ist wie mit Dochtkohlen. Die wegen der Bogenlampenprodukte vielfach nötige Ablüftung[3]) geschieht am besten nicht durch Ventilation des Lampenkastens selbst, sondern durch äussere Ventilation, da sonst die Luftströmungen den Bogen stören.

Unter diesen Vorsichtsmassregeln lieferten z. B. 4 verschiedene Kohlenpaare (16^{mm} Docht, 11^{mm} homogen) bei 7 Versuchen mit 54,3 Volt Elektrodenspitzenspannung und 12,8 Amp. an 4 verschiedenen Tagen für die Ladungszeiten der erwähnten Eichzelle auf eine bestimmte Potentialdifferenz folgende Zeiten:

$$\overset{sec}{41{,}7;\ 39{,}3;\ 39{,}8;\ 40{,}0;\ 42{,}0;\ 39{,}9;\ 39{,}9.}$$

Fünf andere Kohlenpaare ergaben bei etwa derselben Lichtstärke aber andrer Potentialdifferenz:

$$\overset{sec}{84{,}3;\ 85{,}4;\ 83{,}2;\ 83{,}0;\ 84{,}9.}$$

Der mittlere Fehler einer Messung ist 2,6 bezw. 1,25%, was der Variation der Flammenhöhe einer Amylacetatlampe um 1 bezw. 0,5 mm entspricht. Da man in Anbetracht der seither beobachteten grossen Schwankungen der Bogenlampe, welche vielfach in der Literatur hervorgehoben worden sind[4]), so grosse Übereinstimmung zunächst nicht in Aussicht ge-

1) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **13**, 40. 1904.
2) l. c., S. 38—64.

1) Dieselben fertigt Oskar Leuner, Dresden (Strehlen) Lannerstr. 3.
2) Mrs. Ayrton, Electric arc. Cap. III, 97—119.
3) W. Hallwachs, Wied. Ann. **40**, 332, 1890.
4) Aus neuster Zeit s. z. B. Wulf, Ann. d. Phys. **9**, 947, 1902; Pflüger, diese Zeitschr. **5**, 414, 1904.

nommen hatte, war die Genauigkeit der Potentialmessung bei diesen Versuchsreihen noch nicht so gross, dass man genauer als auf 0,5 *sec* hätte beobachten können. Sie gaben Anlass zu Verbesserungen in dieser Hinsicht, welche sich, seit einiger Zeit eingerichtet, wirkungsvoll erwiesen, so dass sich die Schärfe der Reproduzierbarkeit, welche in Anbetracht des bisher auf diesem Gebiet erzielten als sehr gut zu bezeichnen ist, noch vergrössern wird.

Auch sind obige Versuche noch mit positiver Dochtkohle gemacht, eine Homogenkohle auch als positive Elektrode ist entschieden viel konstanter. Die lichtelektrische Strahlungsintensität vermindert die Homogenkohle nicht, bei 54,3 Volt und 12,8 Amp. fand sich das zu weiteren Versuchen anregende Resultat, dass die Intensität mit Docht- und Homogenkohle fast gleich ist, mit letzterer sogar noch etwa 5% grösser. Es zeigt dies jedenfalls, dass die Strahlung wahrscheinlich nicht wesentlich von Teilchen ausgeht, welche dem Docht entstammen. Vielleicht lässt die experimentelle Verfolgung dieser Verhältnisse Schlüsse über die Strahlungserreger zu. Versuche über die Strahlung des Bogens mit Homogenkohlen sind von andrer Seite in Angriff genommen.

Dass auch die aufeinanderfolgenden Versuche einer Reihe sehr konstant ausfallen, ergeben folgende mit je 1,5 Minuten Pause aufgenommene Beobachtungen der Eichzellzeiten (Homogenkohlen):

88,4; 88,1; 87,7; 88,3; 87,3; 88,2; 88,1; 87,8; 87,0; 87,0; 87,8; 86,8; Bogen viermal wechselweise ganz gross und ganz klein geschraubt, 3 Minuten gewartet: 86,5.

Die maximale Abweichung vom Mittel der 12 Werte beträgt 0,9%. Das Beispiel ist typisch für das Verhalten. Eine Amylacetatlampe ändert ihre Lichtstärke um 0,9% durch 1/3 mm Flammenlängenänderung. Weitere Beobachtungsbeispiele s. w. u.

Unter Anwendung des grössten Teils der oben erwähnten Verbesserungen an der Lampe habe ich meine früheren Versuche[1]) über die Abhängigkeit der lichtelektrischen Strahlung des Lichtbogens von Strom und Spannung, bei welchen der Spannungsverlust in den Kohlen ungenügend ermittelt war, von neuem durchgeführt und auf ein grösseres Intervall ausgedehnt. Eine Übersicht über die Resultate dieser etwas zeitraubenden Versuche giebt die folgende Tabelle:

Tabelle 1.

Bogenlänge B und lichtelektrische Strahlungsstärke $\mathcal{J}$ für 12,77; 19,77 und 26,72 Amp. $B=o$ für 33,9; 35,9 und 36,6 Volt. $\mathcal{J}=o$ für 31,6; 34,4 und 35,0 Volt. 16 mm Docht-, 11 mm Homogenkohle.

$\mathcal{J}$ für 55 Volt und 12,77 Amp. = 2 gesetzt.

Spannung zwischen den Kohlenenden	Bogenlängen in mm			Strahlungsintensitäten		
	A 12,77	19,77	26,72	A 12,77	19,77	26,72
34	0,1	—	—	0,19	—	—
36	0,8	0,3	—	0,36	0,35	0,38
38	1,6	1,0	1,0	0,54	0,78	1,13
40	2,2	2,1	2,4	0,70	1,21	1,86
42,5	3,2	3,3	4,1	0,92	1,76	2,80
45	4,0	4,6	5,9	1,15	2,30	3,74
47,5	5,2	5,9	7,7	1,36	2,85	4,68
50	7,1	7,4	9,4	1,57	3,37	5,61
52,5	9,0	9,4	11,2	1,80	3,86	6,55
55	11,0	11,6	13,0	2,00	4,31	7,5
57,5	13,2	13,7	14,8	2,16	4,77	8,4
60	15,5	15,8	16,7	2,27	5,19	9,4
62,5	17,7	17,8	18,7	2,35	5,63	10,3
65	20,0	19,9	20,6	2,42	6,07	11,2
67,5	22,4	22,0	22,6	2,50	6,50	12,2
70	24,6	24,1	24,5	2,58	6,93	13,5

Bei dem grössten der drei Ströme haben wir Proportionalität von Bogenlänge und Intensität mit dem Überschuss über die Nullspannung, bei den schwächeren Strömen kann man einfache Formeln, wie sie für kleine Intervalle früher von andern[1]) für die Bogenlänge und von mir für die Intensität versucht worden sind, auf das hier vorliegende grosse Beobachtungsintervall nicht mehr anwenden.[2]) Die Tabelle giebt Anleitung zur Einstellung gewünschter Lichtstärken und zur Interpolation auf die jeweilig normalen Werte von Strom und Spannung, wenn dieselben nicht ganz beim Einbrennen getroffen werden.

Die Eichzellen wurden nun etwa monatlich einmal mit der als normal gewählten Lichtstärke untersucht und so die sehr langsame Abnahme ihrer Empfindlichkeit verfolgt. Die verschiedenen Untersuchungsobjekte kamen dann mit der Eichzelle bei gemeinsamer Exposition zur Vergleichung, so dass sich die Lichtvariationen herausheben. Dass letzteres der Fall ist, das Verhältnis der Entladungszeiten unabhängig von der Lichtstärke bleibt, beweist folgende Zusammenstellung, welche zugleich wieder ein Beispiel für die Schärfe der Beobachtungen liefert. Die unter gemeinsamer Exposition bei einer bestimmten, dann bei der etwa vierfachen und schliesslich wieder bei nahe der ursprünglichen Intensität für bestimmte Potentialänderung

1) l. c., § 3.

1) s. Mrs. Ayrton, Electric arc. Cap. VI.

2) Überdies sind meine früheren Herleitungen durch die ungenügende Kenntnis des Spannungsverlustes beeinträchtigt.

(zirka 20 Volt) erhaltenen Zeiten ζ und ε zweier Zellen waren (Hom nkohlen):

Tabelle 2.

ζ	ε	$log\ \frac{\varepsilon}{\zeta}$
128,9	141,0	0,0390
128,2	141,4	0,0425
127,0	139,3	0,0402
127,6	141,5	0,0448
128,0	140,3	0,0398
125,0	137,0	0,0398
126,5	138,6	0,0396
128,0	139,8	0,0383

Max. Differenz zweier Werte 1,5 Proz.

Mittel $\frac{\varepsilon}{\zeta} = 1{,}098$

Bei ungefähr vierfacher Intensität:

ζ	ε	$log\ \frac{\varepsilon}{\zeta}$
30,7	34,4	0,0495
31,0	34,5	0,0464
31,5	34,7	0,0420
31,8	35,1	0,0429
32,2	35,6	0,0432
31,8	35,4	0,0463
31,0	34,8	0,0499
32,4	36,3	0,0496

Max. Differenz zweier Werte 1,8 Proz.

Mittel $\frac{\varepsilon}{\zeta} = 1{,}113$

Intensität nahe wie zu Anfang:

ζ	ε	$log\ \frac{\varepsilon}{\zeta}$
121,0	133,0	0,0411
121,0	133,4	0,0424
121,4	133,0	0,0397
121,2	132,6	0,0390
122,0	135,0	0,0439
121,3	132,9	0,0398
122,5	135,5	0,0437
122,9	135,0	0,0407

Max. Differenz zweier Werte 1,1 Proz.

Mittel $\frac{\varepsilon}{\zeta} = 1{,}100$

Da bei der vierfachen Lichtstärke $\frac{\varepsilon}{\zeta}$ nur um etwa 1,4 Proz. anderen Wert hat, ist man in weiten Grenzen von der Lichtstärke unabhängig. Die Grundlage der Eichzellenmethode ist hierdurch gesichert.

§ 3. Lichtelektrische Ermüdung.

Die Ermüdung von Metallplatten bei der lichtelektrischen Entladung hat sich schon bei der Entdeckung der letzteren aufgedrängt[1]), dass dieselbe nicht durch einfache Oxydation oder Wasserdampf verursacht wird, liess sich bald darauf zeigen.[2]) In der umfangreichen Literatur über die lichtelektrischen Erscheinungen[3]) treffen wir dann immer wieder auf die Feststellung dieser Ermüdung, welche, was auch Herr v. Schweidler[4]) konstatiert, merkwürdigerweise doch gewöhnlich auf Oxydation geschoben wird. Spätere zum Teil sehr ausgedehnte Arbeiten, zum Teil nur kürzere Versuchsreihen über die Ursache der lichtelektrischen Ermüdung[5]) schreiben dieselbe der Wirkung des Lichts zu, zum Teil in dem Sinn, dass die Oberflächen durch dasselbe korrodiert werden. Herr Lenard[6]) giebt in vorsichtiger Fassung an, dass ausgestrahlte „Quanten" zur Bildung einer Doppelschicht Veranlassung geben würden, deren Ausbildung die Ermüdungserscheinungen bedingen könnte.

Für die weitere Untersuchung der Ermüdungserscheinung schien mir zunächst das früher von mir gelegentlich beobachtete Faktum, dass CuO im Verhältnis zu Cu minimal ermüdet[7]), eine gute Stütze zu bieten. Für diesen Körper musste aber mit starkem ultraviolettem Licht gearbeitet werden und es waren langfristige Versuche in Aussicht zu nehmen, so dass die im § 2 gegebene bequeme und reproduzierbare Photometrie zunächst zu schaffen war. Eine weitere Stütze bot der § 1 mitgeteilte Gefässeinfluss.

Das Verhalten von Cu und CuO zusammen mit dem von Cu^2O und Pt schliesst erstens aus, dass die Ermüdung wenigstens ihrem Hauptbetrag nach von sich auflagerndem Staub und zweitens, dass sie von der Verwandlung in ein minder lichtelektrisch empfindliches Oxyd herrührt.

Der Gefässeinfluss weist in erster Linie darauf hin, dass eine nur in sehr geringer Menge in der Luft vorkommende chemische Substanz die Ursache der lichtelektrischen Ermüdung sei.

Diese Substanz könnte indes vielleicht auch nur durch besondere Eigenschaften, z. B. Ionisierung, wirken. Ferner könnte die Ursache darin bestehen, dass andere Agentien (Licht, Bewegung, eine andere Strahlung) nicht in die Gefässe hinein können. Weiterhin könnte der

1) s. z. B. W. Hallwachs, Wied. Ann. **33**, 301, 1888.
2) W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1889, No. 12; Wied. Ann. **37**, 666, 1889.
3) Eine sehr dankenswerte Zusammenstellung dieser Litteratur, bis 1898 reichend s. E. v. Schweidler, Wien. Ber. **107**, 902—909, 1898.
4) E. v. Schweidler, Wien. Ber. **112**, 974, 1903.
5) H. Buisson, C. R. **130**, 1298, 1900; Ann. de Chim. et Phys. [7], **24**, 320—398; E. v. Schweidler, l. c.; H. Kreusler, Ann. d. Phys. **6**, 404, 1901; E. Ladenburg, Ann. d. Phys. **12**, 558, 1903.
6) P. Lenard, Ann. d. Phys. **8**, 196, 1902.
7) W. Hallwachs, Ann. d. Ph. **13**, 40, 1904.

Grund sein, dass etwas die Gefässe nicht zu verlassen vermag, was sich ohne diese zerstreuen würde: Fortgang von elektrisierten Teilchen oder von Strahlungen der Platte. Alle diese Einwände liessen sich im Laufe der Untersuchung ausschliessen, sodass nur die Einwirkung einer chemischen Substanz, wenigstens als Hauptfaktor übrig bleibt. Dass in der Luft eine Substanz vorkommt, welche die Ermüdung mit ihren charakteristischen Eigenschaften, insbesondere der grossen Verschiedenheit von *Cu* und *CuO* liefert, nämlich das Ozon, und dass die andern in grosser Anzahl untersuchten, in nur geringer Menge in der Atmosphäre vorkommenden Substanzen keinen derartigen Einfluss geben, liess sich ebenfalls zeigen, sodass man bis zum Beweis des Gegenteils darüber einig sein wird: die lichtelektrische Ermüdung rührt, jedenfalls ihrem Hauptbetrage nach, von Ozon her. Wie das Ozon wirkt, jedenfalls nicht durch einfache Oxydation, vielleicht teilweise durch Absorption des ultravioletten Lichtes, wofür ein bestätigender Versuch gefunden wurde, oder kontaktelektrisch, was ebenfalls wahrscheinlich ist, darüber habe ich zur Zeit noch zu wenig Versuche angestellt, um etwas veröffentlichen zu können. Sekundäre Ermüdungsursachen werden auch bestehen, im Vakuum [1]) oder bei Anwendung sehr hoher Potentiale [2]) würden diese mehr hervortreten können, aber unter den Versuchsbedingungen, welche bei der Hauptmasse der lichtelektrischen Untersuchungen zugrunde gelegen haben (Atmosphärendruck, mittleres Potential), und bei denen die Ermüdung immer wieder konstatiert wurde, spielen jene Einflüsse jedenfalls nicht mehr als eine sekundäre Rolle: sie können erst schärfer geprüft werden, wenn die Hauptursache in ihrem quantitativen Verhalten feststeht.

Nach Vorversuchen, welche eine Reihe der oben genannten, möglichen Einflüsse ausschalteten, kamen zunächst solche Versuche zur Ausführung, welche auf Feststellung einer die Hauptursache ev. bildenden chemischen Substanz abzielten. Dies direkt zu machen, durch Absorptionsmittel die gesuchte Substanz aus der Luft zu entfernen, erwies sich bald als unausführbar. Dazu mussten des Gefässeinflusses wegen grosse Luftmengen mit der Platte in Berührung kommen, langandauernde Luftströme über die in Flaschen enthaltenen Expositionsplatten geleitet werden. Den bei der offenbar nur minimalste Mengen erfordernden Reaktion ungeheuren Ansprüchen an Reinheit erwiesen sich alle versuchten Absorptionsmittel nicht gewachsen. Man erhielt sehr häufig statt Verminderungen, Erhöhungen der Empfindlichkeit, indem irgend welche Substanzen (*P*, *S*, *J*, Gummi etc.) spurweise vorhanden waren, welche die Plattenempfindlichkeit erhöhten. Dabei wurden dann auch deutlich sichtbare Beschläge, bei sehr langen Versuchen mit Farben, wahrgenommen. Da solche Nebenwirkungen stets eine ev. Ermüdung kompensieren konnten, war aus dem Nichteintreten einer solchen nichts zu schliessen, die Versuche mit Absorptionsmitteln führten zu nichts.

Es blieb aber der Weg offen, die auffällige Verschiedenheit des *Cu* und *CuO* als Reagenz auf die richtige Substanz zu benutzen.

a) Lichtelektrisches Verhalten von *Cu*, Cu^2O und *CuO*.

Für dem Bogenlicht in einer lichtelektrischen Zelle ausgesetzte Platten aus den 3 Substanzen gelangten die Zeiten τ für eine bestimmte Potentialänderung zur Beobachtung. *Cu* war nach der Ladenburgschen Vorschrift [1]) hochglanzpoliert, nach der letzten Politur brachte indes Abreiben auf Schmirgelpapier Hubert supérieur 0000 die Empfindlichkeit weiter herauf. Man gelangte so zu ziemlich (auf 10—20 Proz.) konstanten Werten. Die erste Untersuchung fand unmittelbar nach Beendigung der Politur statt. Cu^2O bestand aus einer mitten aus einem schönen Oktaeder von Rotkupfererz [2]) herausgeschnittenen ebenfalls hochglanzpolierten Platte. *CuO* wurde hergestellt durch Erhitzen einer hochglanzpolierten *Cu*-Platte im elektrischen Ofen, wie es schien bis zu oberflächlicher Schmelzung; nach länger als einem Jahr sitzen die Schichten noch fest.

Die Anfangsempfindlichkeit des Cu^2O war etwa $^5/_4$, die des best glänzenden *CuO* etwa $^2/_3$ so gross wie die des *Cu*. Da bei Cu^2O die Politur nicht ganz so gut und bei *CuO* schlechter war, wie bei *Cu*, könnten die Werte der Oxyde für sonst gleiche Bedingungen ev. noch etwas (s. S. 496) höher rücken.

Nach Beobachtung der Anfangszeiten τ_0 kamen die Platten an verschiedene Orte, z. B. ins Freie an verschiedenen Stellen der Stadt, in verschiedene Zimmer, in grosse Glaskästen, Flaschen u. s. w. Von Zeit zu Zeit wurde τ wieder aufgenommen und so die Ermüdung bestimmt. Bei der Vergleichung der drei Substanzen ergaben sich dann z. B. für ihre Ermüdung im Zimmer, alles auf $\tau_0 = 10$ sec reduziert, die Werte folgender Tabelle, welche zum Vergleich noch *Cu* im Freien enthält.

1) s. Ladenburg, l. c.
2) s. Kreusler, l. c.

1) Ladenburg, l. c.
2) Dasselbe verdanke ich der Freundlichkeit meines Kollegen Herrn Kalkowsky.

Tabelle 3.

t	τ			
	CuO	Cu^2O	Cu	Cu
	im Zimmer			im Freien
0h	10 sec	10	10	10
10	7,4	22	25	88
20	7,4	26	35	182
40	8,5	48	50	450
60	9,1	50	61	670
80	9,6	—	72	1000
100	10,0	—	82	—
200	12,3	—	130	—
300	17,0	—	180	—
400	21,4	—	230	—
500	26,5	—	280	—

Der Unterschied von *Cu* und *CuO* ist so beträchtlich, dass ihn auch die erheblichen Schwankungen der Ermüdungskurve des *Cu* nicht verdecken konnten, welche vorkamen und die man, wie spätere, einige Einwände beseitigende Versuche bewiesen, mit Recht dem Wechsel der Luftbeschaffenheit zuschrieb. Die Ermüdung war unter scheinbar gleichen Verhältnissen bei *Cu* bis zu 50 Proz. grösser wie in Tab. 3 angegeben, für welche absichtlich die Werte einer Kurve verhältnismässig geringer *Cu*-Ermüdung benutzt wurden, um zu zeigen, dass auch die kleinsten beobachteten Unterschiede zwischen *Cu* und *CuO* noch ausserordentlich gross waren. Das Cu^2O ermüdet in ganz ähnlicher Weise wie *Cu*. *CuO* vergrössert anfänglich seine Empfindlichkeit etwas, was vermutlich mit Oxydulbildung zusammenhängt. Bei den meisten Versuchen blieben die *CuO*-Platten nach dem Herausbringen aus dem Ofen erst etwas liegen, um über das Maximum hinauszukommen, was für die Vergleichsbeobachtungen bequemer war.

Unter Berücksichtigung der oben für frische Platten angegebenen Verhältniszahlen der drei Substanzen ergiebt sich, dass die Empfindlichkeit einer *CuO*-Platte, die anfänglich geringer ist, wie die einer *Cu*-Platte, letztere infolge der *Cu*-Ermüdung in kurzer Zeit übersteigt. Aus der Verschiedenheit des Verhaltens der drei Körper folgt, wie oben angegeben, dass die Ermüdung nicht dadurch zu erklären ist, dass *Cu* durch Oxydation in ein lichtelektrisch unempfindlicheres Oxyd übergeht. Selbst die Annahme eines, ja teilweise festgestellten Superoxyds hilft nichts, da das *Cu* bei seiner Oxydation die *CuO*-Stufe passieren und dabei in der Ermüdung sistiert bezw. zurückgeworfen werden müsste. Ferner dürfte man auch für dies ev. Superoxyd geringe lichtelektrische Empfindlichkeit nicht postulieren, wie schon das Verhalten der hier untersuchten Körper zeigt und wie es auch daraus folgt, dass andere Superoxyde, z. B. PbO^2, lichtelektrisch recht empfindlich sind, was ich früher gelegentlich festgestellt habe.

Beim Einschluss in Glasflaschen (mit Glasstöpseln) von etwa 1 Liter Inhalt nahm die Ermüdung folgenden Verlauf, die *CuO*-Platte hatte einige Stunden gelagert, um ihr Maximum zu überschreiten.

Tabelle 4.

	t	0h	10	20	40	60	80	100	200
τ	Cu	10	12,9	14,2	15,5	16,4	17,0	17,5	20
	CuO	10	10,1	10,1	10,2	10,4	10,5	10,6	11,2

b) Aufsuchung wirksamer Luftbestandteile.

Die Ermüdung in der Flasche ist gegen ausserhalb so gering, dass durch Einbringen der verschiedenen, spurweisen Bestandteile der Atmosphäre der wirksame aufgesucht werden kann.

Von diesen zeigte Wasserdampf einen deutlichen, aber quantitativ zu geringen Einfluss, um die Ermüdung ausserhalb der Flasche erklären zu können. Das letztere war auch bei CO^2 der Fall, welche sogar eher etwas verbesserte, ferner bei H^2O^2, kohlensaurem Ammoniak, und Toluol (Repräsentant etwa vorhandener Kohlenwasserstoffe), welche vielleicht ein wenig die Ermüdung vermehrten. Holzteer (wegen der Dresdener Luft untersucht) gab kräftige, NH^3 sehr kräftige Ermüdung, aber beide nicht nur bei *Cu*, sondern auch bei *CuO*, sodass auch diese Substanzen zur Erklärung nicht herangezogen werden können.

Dagegen erwies sich höchst wirksam und in den Einzelheiten mit der Ermüdung in Luft übereinstimmend das Ozon. Bei *Cu* war die Wirkung noch stärker wie im äussersten Fall in freier Luft, auf *CuO* war sie überhaupt nur schwach und ausserdem nur vorübergehend; sobald der Ozongehalt der Flasche genügend abnahm, oder die Platte zur Untersuchung vor dem Licht aus der Flasche herauskam, stieg sofort, und im letzten Fall rasch die Empfindlichkeit wieder an, erreichte immer wieder den ursprünglichen Wert, ja überstieg ihn sogar, wenn bei einer frischen Platte im Verlauf der ersten 24^h der Ozongehalt durch etwas Einschränkung der ursprünglichen Zufuhr genügend abgenommen hatte, wobei aber die Flasche immer noch einen Ozongeruch von mittlerer Stärke aufwies. *Pt*, welches in Luft im Verhältnis zum *Cu* nur langsam ermüdet, wurde ebenfalls im Ozon bereits nach 6^h auf die 9fache Zeit τ gebracht; und wie eine möglichst rasch, im Freien, gealterte *Pt*-Platte nach dem Einbringen ins Zimmer oder in Gefässe wieder etwas an Empfindlichkeit zunimmt, so nahm auch bei sich verminderndem Ozongehalt die Empfindlichkeit des *Pt* wieder etwas zu, um nach Aus-

glühen der Platte ihren Anfangswert nahezu wieder zu erreichen. Bei *CuO* und *Pt* lagert sich das Ozon offenbar nur auf, beim *Pt* bleibt viel haften, das *CuO* zerstört es[1]), beim *Cu* geht durch einfache Diffusion nichts merkliches weg, entweder muss es haften bleiben oder einen Prozess veranlassen, der nicht mehr rückgängig werden kann. Auch das anfängliche Aufsteigen der Empfindlichkeit von frischem *CuO*, welches wohl mit teilweiser Oxydulbildung zusammenhängt, ist mit der Wirkung des Ozons vereinbar.[2]) Ebenso findet die kräftige Ermüdung, welche ich an Fuchsinlösungen beobachtet habe, durch Ozon einfach Erklärung. Unmittelbar vor Abfassung dieser Arbeit kam mir die zitierte Schrift von Engler in die Hand. Vieles darin würde durch Verwandlung von „Ozon" in „lichtelektrische Ermüdung" für die Beschreibung der Einzelheiten meiner Versuche dienen können. Dass überhaupt Ozonbeladung die lichtelektrische Empfindlichkeit vermindert, fand schon Herr Wulf[3]) und ich kann seine Versuche durch frühere Beobachtungen bestätigen.

Wie das Ozon bei der Ermüdung wirkt, ist eine zweite Frage, welche noch weiterer, zum Teil begonnener Versuche bedarf. Es kann in erster Linie kontaktelektrisch wirken, was mit den Versuchen des Herrn Wulf und mit früheren Versuchen von mir über die Ermüdung der Kontaktpotentialdifferenzen[4]) übereinstimmen würde. Für den Mechanismus der Ausbildung dieser Differenzen würde dann die Anschauung des Herrn Lenard[5]) event. zu benutzen sein. Zum Teil wird indes auch Absorption des ultravioletten Lichtes in einer aufgelagerten Schicht wohl mitwirken (s. unter c. ε), es kann ferner auch Ozonzerfall in Frage kommen u. s. w.

c) Einwände und Zusatzuntersuchungen.

α) Kein elektrischer Einfluss. Es möchte nahe liegen elektrische Einflüsse, sei es primäre (z. B. Ionenabsorption), oder sekundäre, mit der Ozonschicht zusammenwirkende u. dgl., zu vermuten. Wiederholte Versuche ergaben indes, dass das elektrische Feld ohne Einfluss ist. Bei denselben kamen 6, wie die lichtelektrischen Zellen beschaffene Kondensatoren, mit etwa 5 mm Abstand zwischen Netz und während der Ermüdungsfrist eingesetzter *Cu*-Platte, zur Anwendung. An 2 Zellen lagen 280 Volt in Richtung Platte-Netz, bei 2 entgegengesetzt, 2 waren beiderseits geerdet. Es zeigte sich kein Unterschied in der Ermüdung, hochgegriffen 10 Proz. wären mit Sicherheit zu konstatieren gewesen.

Ferner ging bei einem Teil der Ozonversuche der Ozonstrom durch eine Ionenfalle (Messingrohr mit koaxialem, isoliertem Messingstab auf 280 Volt Spannungsdifferenz); auch dies hatte keinen Einfluss auf die Ermüdung im Ozon.

Die am Schluss von b) erwähnten elektrischen Erklärungsmöglichkeiten für die Wirkungsweise des Ozons werden hierdurch zum Teil widerlegt, zum Teil weniger wahrscheinlich gemacht, denn die 280 Volt müssten doch ausreichen, die während der Ermüdungsperiode event. ausgestrahlten Quanten mindestens zu deutlich konstatierbarem, quantitativem Betrag wegzuführen bezw. festzuhalten, da mit den erwähnten Zellen die lichtelektrische Entladung, wenn man von 280 auf 100 Volt heruntergeht, nur um $^1/_4$ schwächer wird. Indes muss versucht werden, ob man die bei Anwendung höherer Potentiale auftretenden anderen experimentellen Bedenken überwinden kann. Wirkt das Ozon rein kontaktelektrisch, so ist das Ausbleiben der Wirkung des elektrischen Feldes in obigen Versuchen leicht erklärbar, unbeschadet der Möglichkeit einer tieferen Erklärung der Kontaktpotentiale.

Herr Schweidler[1]) hat bei seinen Untersuchungen ebenfalls den Nichteinfluss elektrischer Felder konstatiert.

β) Kein Einfluss des Lichtes oder anderer Strahlungen. Es ist wiederholt und teilweise in umfassenden Untersuchungen (s. Zitat 5, S. 492) behauptet worden, das Licht veranlasse die Ermüdung. Dies wurde so bewiesen, dass man den Verlauf von Platten untersuchte, während sie sich einmal vor dem Licht, das anderemal „im Dunkeln" befanden. Über die Art der Herstellung der Dunkelheit ist indes nirgends genügend Aufschluss gegeben. Es liegt aber auf der Hand, dass das Verbringen ins Dunkle meist einen Gefässeinfluss mit sich bringt. Stellte man den Versuch so an, dass die Ermüdung einer Platte in einem hellen, unbenutzten Südzimmer mittags zwischen $^1/_2$1 und $^1/_2$2 bei Sonnenschein mit der verglichen wurde, welche darauf nach Schliessung der Fensterverdunklungen stattfand, so ergab sich sowohl bei *Cu* als auch bei *Zn* kein Unterschied: der Gefässeinfluss blieb hier konstant. Noch schärfer waren Versuche in der Form, dass 2 gleiche Zellen mit *Cu*-Platten so vor der Bogenlampe in 92 cm Entfernung nahe beieinander standen, dass sie gleichmässig vom Licht getroffen wer-

1) Andrews u. Tait, Ann. der Chem. u. Pharm. **112**, 185, 1861.

2) C. Engler, Historisch-kritische Studien über das Ozon. Leopoldina 1879, Heft 15, S. 38, sep. Leipzig, Engelmann. Auf diese Schrift bin ich durch Warburg, Ann. d. Phys. **9**, 781, 1902, erst aufmerksam geworden.

3) Wulf, l. c.

4) W. Hallwachs, Wied. Ann. **29**, 11, 1886.

5) Lenard, l. c.

1) E. v. Schweidler, Wien. Ber. **112**, 981, 1903.

den konnten. Ein 45 cm von den Zellen entfernter vertikaler Schirm, welcher die Luftzirkulation nicht hinderte, beschattete in der Ermüdungsperiode die Platte der einen Zelle, während die andere unausgesetzt mit Lichtstärke 2 (s. Tab. 1) bestrahlt wurde. In der gleichen Frist büsste die beschattete Platte 54, die belichtete 55 Proz. ihrer Anfangsempfindlichkeit ein. Andere analog angeordnete Versuche hatten dasselbe Resultat. Es ist also keine primäre Wirkung des Lichts vorhanden, die Ermüdung wird der Luftbeschaffenheit, nach b) fast sicher dem Ozon verdankt.

Auch im geschlossenen Gefäss, wo die Lichtwirkung stärker hervortreten müsste, weil der bereits aufgeklärte Teil der Ermüdung dort gering ist, ergab sich unter Verwendung eines Quarzdeckels zum Durchlass des ultravioletten Lichtes kein Einfluss. Zwei in solche Gefässe eingesetzte Zellen hatten vor der Belichtung das Verhältnis 1,268; nach $4^1/_2$ stündiger Bestrahlung der einen mit $\mathcal{J} = 3{,}4$ (Tab. 1) unter dauernder Beschattung der anderen blieb das Verhältnis 1,274.

Auch in der Weise angestellte Versuche, dass eine *Cu*-Platte in einem Becherglas mit Quarzdeckel im Freien bei Sonnenschein ermüdete, während eine Vergleichsplatte in einer daneben stehenden Glasflasche mit Glasstöpsel stand, lieferten keinen Unterschied und gaben überdies Werte, welche innerhalb der auch sonst in Glasflaschen im Zimmer, auch im dunklen, erhaltenen lagen.

Hieraus folgt, dass primäre durch Belichtung erzeugte Ermüdung nicht eintritt. Die seitherigen Untersuchungen mit entgegengesetztem Resultat sind nicht einwandfrei, da bei denselben der Gefässeinfluss nicht bekannt war und deshalb bei der Versuchsanordnung nicht eliminiert werden konnte. Sowohl dieser als auch eventuell sekundäre Lichtwirkung, Ozonproduktion durch Licht, möchten vermutlich jene vielfach sehr hübschen Versuche erklären können; Untersuchungen darüber sind im Gange. Anders könnte es eventuell bei Platten im Vakuum (Ladenburg l. c.) oder bei Anwendung sehr hoher Potentiale sein, welche Umstände bei geeigneten Bedingungen durch Korrosion den von Herrn Ladenburg gefundenen Politureinfluss hervortreten lassen könnten, aber doch nur sehr allmählich. Inwieweit dieser Einfluss wirklich der Rauhigkeit der Oberfläche verdankt wird, lässt sich wohl am besten so finden, dass man hinabpoliert. Nach Herrn Ladenburgs Vorschrift poliertes und nach *a)* noch etwas empfindlicher gemachtes *Cu* wurde auf dem viertfeinsten, dann auf dem sechstfeinsten (Hubert 1 M.), einem für unsere Versuche schon ziemlich groben Schmirgelpapier abgerieben. Die Empfindlichkeit sank hierbei von 100 auf 79 und 75. Daraus geht hervor, dass auf mechanische Korrosion nur relativ kleine Ermüdungen zurückgeführt werden können. Die Wirkung der Hochpolitur möchte ihrem Hauptbetrag nach darauf zurückzuführen sein, dass erst durch sie eine Oberflächenschicht an allen ihren Teilen getroffen wird.

Ausser für gewöhnliches und für ultraviolettes Licht wurde auch für Röntgen- und Radiumstrahlen Nichteinfluss festgestellt.

γ) Kein Geschwindigkeitseinfluss u. a. Verursachte eine in geringer Menge in Luft enthaltene Substanz die Ermüdung, so musste Durchleiten eines kräftigen Luftstroms durch ein Gefäss die Ermüdung verstärken. Anfangs bei Zimmerluft zeigte sich dies auch, später bei Aussenluft brauchte man indes ungeheure Luftmengen: es mussten 1, 5, 10, 15 Kubikmeter Luft, wozu $5{,}3^h$, 32, 64, 98^h erforderlich waren, durch das Gefäss mit der Platte geleitet werden, um die Ermüdung auf solche Werte zu bringen, wie sie sich in derselben Aussenluft direkt in $1{,}5^h$, 6,2, 20, 35^h einstellten. Entweder musste also das Agens durch das Einströmen vernichtet werden, oder dasselbe war keine Substanz. Diese Feststellung ziemlich zu Anfang der Versuche veranlasste eine umfassende Durcharbeitung aller Einwände und führte auch zur Auffindung besonderer Erscheinungen, s. unter *δ*. Nachdem dann aber das Ozon als Agens aufgefunden war, erklärten sich die vorhin erwähnten Versuche aus den schon frühzeitig beobachteten [1]) und auch in neuester Zeit bestätigten [2]) Eigenschaften des Ozons vollkommen, so dass schliesslich dieses Verhalten eher eine Stütze als einen Einwand für die Zurückführung der Ermüdung auf Ozon lieferte.

Das Erfordernis so bedeutender Luftmengen in den obigen Versuchen liess die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheinen und manches schien darauf hinzudeuten, dass die Geschwindigkeit des Gasstroms gegen die Platte, die ja im Freien eventuell nicht klein ist, von ausschlaggebender Wirkung wäre. Zur Feststellung rotierte eine *Cu*-Platte mit 10 Touren die Sekunde im Innern eines 2 Litergefässes, welches aus einer mit *Hg* gegen einen Porzellanboden (Spucknapf) abgedichteten Glasglocke bestand. Die Rotationswelle, mit aufgedichtetem *Hg*-Napf, ging durch eine Bohrung des Bodens, aus der überdies ein die Welle umhüllendes, eingekittetes Glasrohr in das *Hg* des Napfes hinabführte. Eine andere in einem gleichen Gefäss ruhend aufbewahrte *Cu*-Platte lieferte den Vergleich. Ein kleiner Einfluss, Rühreinfluss, gab sich zu

1) Palmieri, C. R. **74**, 1266, 1872; Houzeau, Sainte-Claire Deville, C. R. **74**, 1276, 1872; Fox, Ozone und Antozone, London 1873, S. 267; Wolffhügel, Zeitschr. f. Biol. **11**, 427. Citate meist nach Engler.

2) Warburg, Ann. d. Phys. **9**, 1293 u. 1294, 1902.

erkennen, derselbe war aber viel zu klein, um auch nur entfernt die Auffassung zuzulassen, dass Geschwindigkeit im Zusammenwirken mit einer der in Luft in grosser und daher auch in der abgeschlossenen Glocke in ausreichender Menge vorhandenen Substanzen (O^2, N^2) die lichtelektrische Ermüdung bewirke. Variationen der Versuche mit geringeren Geschwindigkeiten, bei welchen in einem grossen Glaskasten eine Art Ventilator lief, hatten dasselbe Ergebnis.

Das Durchleiten des Luft- oder bei den Ozonversuchen des Ozonstroms durch Watte (vor dem Einströmen in den Ozonapparat wurde immer durch Watte filtriert) verminderte die Ermüdung beträchtlich, ohne sie aufzuheben, was wieder mit den bekannten Eigenschaften des Ozons stimmt. Dass die Ermüdung nicht von Staub herrührt, wurde schon an anderer Stelle nachgewiesen, so dass die Watte als Staubfilter direkt nicht in Betracht kommt.

In einem geschlossenen Gefäss sollte die Ermüdung, wenn sie einer spurweise vorhandenen Substanz verdankt wird, nur bis zu einem bestimmten Punkt herabgehen. Bisher bin ich bei *Cu* bis zur einer Ermüdungsfrist von 4600 Stunden (190 Tagen) gelangt, in welcher Zeit die Platte bis auf die dreifache Entladungszeit anstieg, was im Zimmer etwa in 15^h, im Freien in 2^h erreicht würde. Dies Verhalten ist also mit unserer Forderung im Einklang.

CuO zeigt ausserhalb der Flasche ganz zu Anfang eine Erhöhung seiner Empfindlichkeit, überschreitet ein Maximum. Erklärt man sich dies aus einem Gegeneinanderwirken von Oxydulbildung und Ermüdung, so müsste eine frische *CuO*-Platte in einer Flasche, wo die Ermüdung ziemlich abgeschnitten ist, stark in ihrer Empfindlichkeit heraufgehen. Thatsächlich ist bei einem Versuch von 357 Tagen Ermüdungsfrist die Empfindlichkeit einer ursprünglich ganz frischen *CuO*-Platte auf das doppelte gestiegen. 8 malige Untersuchung in der Zwischenzeit ergab kontinuierlichen Anstieg, das Herausnehmen zum Versuch mag aber die Kurve eventuell modifiziert haben.

δ) Eventuelle Strahlungen u. dgl. Über den Anlass der folgenden Versuche siehe γ. Zu den möglichen Ursachen des Gefässeinflusses zählte auch die, dass etwas sonst Zerstreuliches durch die Gefässwände zurückgehalten würde. Die Konstatierung, dass es einerlei war, ob das Gefäss aus Glas oder aus geerdetem Zink bestand, schliesst gewisse Möglichkeiten aus. Einen Erfolg gaben Lamellengefässe, deren Hinter- und Vorderwände die Versuchsplatte und eine Glasplatte oder *Al-* oder *Au*-Folien lieferten. Diese Wände wurden von beiden Seiten her mit kräftigen Klammern gegen ein Zinkblechrähmchen gepresst, wobei die Folien (2 aufeinander) zwischen zweien solcher Rähmchen lagen. Dabei zeigte sich für die Gefässchen mit Folien die Ermüdung nicht geringer, eher etwas stärker wie in der ruhenden Zimmerluft der Umgebung, während die Zelle mit Glas den gewöhnlichen Gefässeinfluss aufwies. Nachdem dies für *Cu* konstatiert war, wurden auch mit gleichem Resultat Versuche mit Stahl ausgeführt und auch für *Zn* ergab sich dasselbe, wenn man nur, um die Überlagerung der für *Zn* so grossen, gewöhnlichen Ermüdung etwas zu eliminieren, kurze Ermüdungsfristen wählte.

Diese Versuche erinnern durchaus an die vielfachen Beobachtungen von Schwärzung photographischer Platten unter Einwirkung von Metallen und organischen Körpern, die von Herrn Russel[1]) auf die Wirkung von H^2O^2 zurückgeführt und von Herrn Graetz[2]) in ihrem Strahlungscharakter näher charakterisiert worden sind. Für das weitere Studium dieser Erscheinungen ist es vielleicht für die Untersuchungsmethode dienlich, dass die hier beobachteten Ermüdungserscheinungen mit grosser Schärfe quantitativ verfolgbar sind, was den photographischen Wirkungen mehr abgeht.

Unter Umständen erklären sich obige Erscheinungen, deren Studium ich einstweilen zurückschieben musste, vielleicht so, dass die *Al-* und *Au*-Folien, als bereits ermüdet, Ozon oder dgl. an ihrer Oberfläche verdichtet hatten und auf kleine Entfernungen hin im Sinne des Herrn Graetz durch Strahlung auf die Beobachtungsplatte dort wieder Ozon oder allenfallsige Verwandlungsprodukte desselben produzieren, während am Glas wegen Desozonisierung nicht genug Ozon vorhanden ist.

Der Strahlung des H^2O^2 sehr ähnliche Erscheinungen haben vor kurzem die Herren Blaas und Czermak beschrieben.[3]) Bei diesen wird als schliessliche Ursache das Ozon angegeben, sie stünden dann den hier gefundenen wahrscheinlich noch näher. Die Einführung des Wortes „photechisch" ist vielleicht etwas verfrüht. Nach dem unter *c*, *β* gesagten muss man einwenden, dass eine primäre Wirkung der „Besonnung" nicht nachgewiesen ist. Durch Vergleichung bei normaler und tangentialer Bestrahlung oder dgl. würde sich leicht unterscheiden lassen, ob es sich um Wirkung des Lichts, oder um Ozonabsorption oder dgl. handelt.

ε) Prüfung eventueller Absorption einer Ozonschicht. Da die Quarz-*Hg*-Lampe ihr Intensitätsmaximum, wie einfache Abmessung des Spektrums auf einem Uranglasstreifen zeigte, gerade im Gebiet stärkster Ozonabsorption[4]) besitzt, während das Ultraviolett des

1) Russel, Proc. Roy. Soc. **64**, 409, 1899.
2) Graetz, diese Zeitschr. **4**, 271, 1903.
3) Vorliegender Jahrgang dieser Zeitschr. S. 36.
4) E. Meyer, Ann. d. Phys. **12**, 856, 1903.

Kohlebogens gerade im Gebiet schwächster Ozonabsorption sehr kräftig ist, lässt sich prüfen, ob bei der Ermüdung Absorption in einer aufgelagerten Ozonschicht eine Rolle spielt. Zu diesem Zwecke wurde die durch mehrstündiges Lagern im Freien erzielte Ermüdung von zuerst ganz frischem *Cu* auf etwa $^1/_3$ sowohl mit dem Kohlebogen als auch mit der *Hg*-Lampe gemessen. Im letzteren Licht war das Verhältnis der End- zur Anfangsempfindlichkeit 25 Proz. kleiner wie im ersteren; eine zweite *Cu*-Platte lieferte 24 Proz., mit *Pt* ergab sich 9 Proz. Unterschied bei indess nur kleiner Ermüdung (5 Proz. für Bogenlicht). Hieraus ist zu schliessen, dass die Wirkung des Ozons teilweise in Absorption des ultravioletten Lichts besteht. Ein quantitativer Schluss würde die lichtelektrische Ausphotometrierung des Spektrums beider Lichtquellen und eine Kombination des Resultats mit der Meyerschen Absorptionskurve des Ozons verlangen.

§ 4. Quarz-*Hg*-Lampe.

Bei dieser Gelegenheit wurde eine Reihe von Versuchen mit der Heräusschen Quarz-*Hg*-Lampe angestellt. Um den Lichtort zu fixieren, kann für viele Zwecke nur ein Teil der Lampe den Beobachtungsapparat bestrahlen; deswegen blendete eine Asbestblende den vertikalen Rohrteil aus. Die lichtelektrische Strahlungsintensität beträgt, mit gealtertem Platin, in der Einheit der Tab. 1 gemessen $^1/_4$, ist also relativ schwach gegenüber der Kohlebogenlampe (55 V. und 12,8 Amp. geben $\mathcal{J}=2$). Die Strahlung ist unökonomischer wie die der letzteren, welche 1000 Watt für $\mathcal{J}=2$ braucht, gegen 250 Watt für $\mathcal{J}=^1/_4$ bei der *Hg*-Lampe. Letztere hat hingegen den Vorteil einer geringeren, für viele Versuche ausreichenden ultravioletten Lichtstärke, man kann mit ihr mit weniger Watt arbeiten wie mit der Bogenlampe, welche bei zu schwachem Strom oder zu kleinem Bogen weniger konstant ist. Für quantitative lichtelektrische Versuche ist die *Hg*-Lampe zur Zeit unbrauchbar, denn sie ist auch eine Ozonlampe und deshalb liefert eine z. B. mit einer älteren *Pt*-Platte beschickte lichtelektrische Zelle, die vor dem Kohlebogen im Laufe einer Stunde kaum merkliche Änderung zeigt, vor der *Hg*-Lampe von Einzelversuch zu Einzelversuch stark wachsende Werte der Zeiten (bis zu einem gewissen Grade gilt dies auch für Funkenlicht). Aus diesem Grunde müssen die unter § angegebenen Resultate, obwohl die Versuche sorgsam so aneinander gereiht wurden, dass der Ozoneinfluss der *Hg*-Lampe möglichst eliminiert blieb, doch noch mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden.

Was die Reproduzierbarkeit der Intensität der *Hg*-Lampe betrifft[1]), so habe ich sie bisher (bei ca. 15 Versuchsreihen innerhalb 3 Wochen) noch nicht derjenigen der Kohlebogenlampe (s. § 2) ganz ebenbürtig bekommen können. Dies mag zum Teil damit zusammenhängen, dass die *Hg*-Lampe nicht recht auf ein bestimmtes Wertepaar von Strom und Spannung einzustellen ist, sondern nur auf eins von beiden. 1 Proz. Spannungsänderung (Lampenspannung) giebt etwa 2 Proz. Lichtstärkeänderung (Thermosäule), 1 Proz. Stromänderung etwa zwischen 1 und 1,5 Proz. Die aufeinanderfolgenden Werte einer Versuchsreihe erreichten ein oder zweimal die Konstanz wie bei der Kohlebogenlampe mit Homogenkohlen, bei den meisten Reihen zeigten sich aber Schwankungen von mehrfacher Grösse wie bei langen Versuchsreihen mit der Bogenlampe, und diese Schwankungen kamen auch bei unmittelbar aufeinanderfolgenden Versuchen vor.

Es ist natürlich anzunehmen, dass die *Hg*-Lampe bei eingehender Bearbeitung sich auf ähnliche Konstanz bringen lassen möchte, wie es hier mit der Kohlebogenlampe geschehen ist, aber ihre Unbrauchbarkeit zu quantitativen lichtelektrischen Versuchen wird sich wohl kaum beseitigen lassen, überdies ist die Bogenlampenstrahlung ultravioletter, so dass sie für lichtelektrische Versuche, bei welchen besonders das äusserste Ultraviolett wirkt[2]), die Quarzlampe vielleicht mehr überragt, wie für spektrometrische u. dgl. mit nicht äusserstem Ultraviolett.

Zur Zeit dürfte das Urteil der Herren Bodenstein[3]) und Pflüger[4]), welche, wie fast alle seitherigen Beobachter, die Kohlebogenlampe hinsichtlich der Erzielbarkeit ultravioletter Konstanz sehr gering einschätzten, angesichts der oben mitgeteilten Versuche nicht mehr aufrecht zu erhalten sein. Für solche Versuche im Ultraviolett, bei welchen das Ozon nicht stört, wird die Quarz-*Hg*-Lampe unter Zufügung einer Thermosäule als Eichapparat manche Bequemlichkeit bieten und wo es nicht auf sehr grosse Intensität und sehr ultraviolettes Licht ankommt als schwächere Lichtquelle im Stromverbrauch billiger sein.

Schluss.

Im vorigen ist nachgewiesen, dass die Bogenlampe zu verhältnismässig grosser, die

1) Folgende Versuche wurden, weil es lichtelektrisch s. oben, nicht zulässig ist, mit der Rubensschen Thermosäule gemacht; s. Hagen u. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 1, 1902 und Pflüger, Ann. d. Phys. **18**, 890, 1904.

2) H. Hertz, Wied. Ann. **31**, 998, 1887.

3) M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 123, 1904.

4) Pflüger, diese Zeitschr. V, S. 414.

bisherigen Schätzungen übertreffender Konstanz bezüglich ihrer ultravioletten Strahlung gebracht werden kann. Es ist ferner nachgewiesen, dass die lichtelektrische Ermüdung ihrem Hauptbetrag nach fast sicher durch Ozon hervorgebracht wird[1]), während Lichteinstrahlung unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen keine primäre Ursache der Ermüdung bildet.

Sekundäre Wirkung des Lichts kommt, wie z. B. bei der *Hg*-Lampe, infolge Ozonbildung durch Licht, vor. Auch wegen ihrer relativ schwachen Wirkung sekundär zu nennende Ermüdungseinflüsse (z. B. Wasserdampf) bleiben bestehen.

Die vorstehenden Schlüsse beziehen sich auf die Substanzen *Cu*, Cu^2O, *CuO*, *Pt*, Fuchsinlösung, hier und da auch auf *Zn* und auf Stahl sowie auf die Kohlenbogenlampe und Luft von Atmosphärendruck.[2])

Die Ausführbarkeit quantitativ scharfer, langfristiger, lichtelektrischer Versuche liefert ein Mittel zum Studium langsamer Oberflächenänderung.

Dresden, physikal. Institut d. techn. Hochschule. 28. Juli 1904.

1) Quantitative Ozonversuche muss ich mir noch vorbehalten.

2) Sollten etwa andere Substanzen oder anderes Licht abweichende Resultate liefern, so wären sie bei den Folgerungen auszunehmen.

(Eingegangen 30. Juli 1904.)

Über das normale elektrische Feld der Erde.

Erwiderung auf Herrn G. C. Simpsons Bemerkungen zu meiner Theorie des Erdfeldes.

Von H. Ebert.

1. In No. 12 S. 325 dieses Bandes vorliegender Zeitschrift erhebt Herr G. C. Simpson eine Reihe von Bedenken gegenüber der von mir versuchten Erklärung des permanenten elektrischen Feldes unserer Erde.[1]) Es sei mir gestattet darauf hinzuweisen, dass diese Bedenken sämtlich behoben werden können, u. a. auch auf Grund von weiteren Versuchsreihen, welche seit Veröffentlichung meiner ersten Mitteilung in dieser Zeitschrift angestellt worden sind. Auf einen Teil dieser Versuchsergebnisse wurde bereits bei einer erweiterten Wiedergabe genannter Mitteilung in der Meteorologischen Zeitschrift (Mainummer 1904 S. 201) Bezug genommen; um mich an dieser Stelle kürzer fassen zu können, möchte ich auch diese zweite Mitteilung hier als bekannt voraussetzen.

1) Diese Zeitschrift **5**, 135, 1904.

2. Zunächst wird von Herrn Simpson die Annahme eingeführt, dass der Erdboden auf der ganzen Erde mit radioaktiver Emanation durchsetzt sei; dies ist nicht nötig. Da die oberflächlichen Schichten Leiter der Elektrizität sind, so genügt es, dass das Hervortreten von stark ionisierter Bodenluft und damit der Elektrisierung der entsprechenden Schichten in einzelnen Regionen der Erdoberfläche von statten gehe, dort, wo die die Emanation erzeugenden Agentien besonders stark angereichert vorliegen. Auch wird, wenn durch die atmosphärischen Strömungen Luftmassen mit einem Überschusse an freier positiver Elektrizität über Gebiete getragen werden, auf denen der in Rede stehende Ionendiffusionsprozess nicht stattfindet, durch Influenzwirkung ein elektrisches Feld mit normalem Gefälle entstehen müssen.

Wenn Herr Simpson meine und Herrn P. Ewers Versuche über die Bodenluftemanation[1]) dahin deutet, „dass Bodenluft nur in grossen unterirdischen Höhlen ionisiert ist", so liegt hier wohl ein Missverständnis vor, das allerdings, wie ich zugestehen will, durch eine nicht ganz klare Ausdrucksweise am Beginn und unter No. 5 des unten zitierten Aufsatzes nahe gelegt wird. Wenn man Bodenluft durch lange und verhältnismässig enge Röhren rasch ansaugt, wie es bei unseren Versuchen geschah, so enthält die angesaugte Luft freilich fast keine Ionen mehr. Wir haben aber nicht verfehlt, auf den Grund hiervon hinzudeuten (vergl. die Anmerkung S. 166 der zitierten Arbeit); er ist einfach darin zu suchen, dass bei der verhältnismässig raschen Bewegung der Luft durch die engen und gewundenen Wege die bereits gebildeten Ionen ihre Ladungen an die Wände abgeben. Uns kam es damals darauf an zu zeigen, dass in der Bodenluft ein elektrisch an sich zunächst indifferentes Agens, eben die Emanation, enthalten ist, welches, trotzdem die Ionen entfernt sind, wiederum neue Ionen zu erzeugen imstande ist. In allen, selbst den kleinsten Hohlräumen wirkt die direkte Strahlung des aktiven Bodenmaterials (namentlich die α-Strahlung) sowie die Emanation stark ionisierend. Ob aber Bodenluftionen aus dem Erdboden mit der Bodenluft selbst heraustreten oder nicht, hängt wesentlich von der Geschwindigkeit der Luftbewegung mit ab. Gerade die langsame Durchgangsgeschwindigkeit der Luft durch die Kapillarkanäle des Bodens, wie sie etwa infolge fallenden Barometerstandes zu erwarten ist, stellt die notwendige, aber auch die hinreichende Bedingung für das Zustandekommen des in Rede stehenden Phänomens dar; vergl. w. u. unter 3 am Ende.

3. Was die Einwürfe betrifft, welche Herr

1) H. Ebert und P. Ewers, diese Zeitschr. **4**, 162, 1902.

Simpson gegenüber den in meiner ersten Mitteilung beschriebenen Versuchen erhebt, und die darin gipfeln, dass dieselben den in der Natur vorliegenden Bedingungen nicht entsprechen sollen, so ergeben sich hier noch weniger ernsthafte Schwierigkeiten. Um selbst bei den in so kleinem Massstabe die natürlichen Verhältnisse nachahmenden Anordnungen deutliche Effekte zu erzielen, bedurfte man relativ grosser Ionendichten. Wurde daher mit Bodenluft gearbeitet, die durch das Ansaugen, das Passieren zahlreicher Wasch- und Trockenflaschen, Hähne, Schläuche, Rohre usw., wie soeben erwähnt, all ihre Ionen verloren hatte, so liess man sie einige Stunden in dem Gasometer abstehen, bis die in ihr enthaltene Emanation wieder genügend viele Ionen neu geschaffen hatte. Hätte man diese vorher nicht verloren, so wäre das Abstehen im Gasometer nicht nötig gewesen. Dass dieses selbst in der Natur ein Seitenstück hat (trotzdem die Luft im Erdboden direkt mit der Atmosphäre kommuniziert) ist wohl unzweifelhaft, da eben nur bei sinkendem Luftdrucke die im Boden enthaltene Luft heraustritt, während in der übrigen, doch über viele Stunden, ja unter Umständen selbst Tage gehenden Zeit sie reichlich Gelegenheit hat, im Boden „abzustehen". Dabei befindet sie sich in ständiger Berührung mit den ionisierenden Agentien.

Die Verwendung des grossen Gasometers und das Abstehenlassen der darin aufgefangenen Bodenluft ist also nur ein Mittel gewesen, möglichst viele Ionen pro Kubikcentimeter wieder zu erhalten, d. h. sich den in der Natur vorliegenden Verhältnissen möglichst zu nähern. Alle Versuche sind mit Luft wiederholt worden, die durch schwach radioaktive Präparate, durch relativ stark aktive Bodenarten oder durch Röntgenstrahlen ionisiert war; immer zeigte sich der gleiche Effekt; die Grösse der erhaltenen Wirkung hing von der Ionenführung der angewandten Luft ab.

Bedenklicher könnte der Einwand erscheinen, der gegen den Thonzylinderversuch erhoben wird; es muss zugestanden werden, dass das hierbei verwendete Diaphragma in der Natur (im allgemeinen wenigstens) kein Seitenstück besitzt. Hier haben nun neuere Versuche, über die ich demnächst eingehender zu berichten gedenke, gezeigt, dass es in der That überflüssig ist! Füllt man ein grösseres, oben offenes Metallgefäss mit einem aktiven Bodenmateriale, etwa getrocknetem und zerkleinerten Fangoschlamme und hängt es gut isoliert und mit dem Quadrantenelektrometer verbunden innerhalb eines weiteren, luftdicht schliessenden Gefässes (das zugleich als elektrostatischer Schutzmantel dient) auf, so erhält man deutliche negative Ladung, wenn man den Druck nur um wenige Millimeter vermindert (nachdem sich — nach Aufhebung der Erdung — die Nadel eingestellt hat). Hier fehlt der grosse Luftraum mit stark ionisiertem Gase sowie die dünne poröse Schicht; die Luft dringt vielmehr ganz langsam aus dem lockeren Bodenmateriale selbst heraus; wir haben vollkommen die Verhältnisse wie in der Natur selbst vor uns, denn es ist hier gewissermassen nur eine einzelne Erdscholle herausgegriffen und der Untersuchung gesondert unterworfen worden.

Der Liebenswürdigkeit der Herren Elster und Geitel verdanke ich eine Probe sehr aktiven Quellensediments; dieselbe giebt selbst in geringen Mengen verwendet den Effekt ganz ausserordentlich deutlich. Benutzt man grosse Gefässe und erhebliche Mengen Bodenmaterials, so gelingt der Versuch aber auch schon mit gewöhnlicher Garten- oder Ackererde, die man aus grösserer Tiefe entnommen hat.

Freilich wird durch die Anwesenheit des aktiven Körpers die Luft auch in dem weiteren Gefässe allmählich leitend gemacht, die erzielten Ladungen gleichen sich daher verhältnismässig rasch wieder aus.

Aber auch die Versuche mit dem Thonzylinder haben wir unterdessen weiter variiert.

Wenn sich Herr Simpson der kleinen Mühe unterziehen wollte, dieselben zu wiederholen, so würde er sich bald davon überzeugen, dass der Erfolg derselben nicht eine Folge der Dimensionen des Apparates ist. Der Effekt tritt vielmehr immer ein, wenn ionisierte Gase langsam durch poröse Wände hindurch diffundieren. Herr cand. L. Endrös hat auf meine Veranlassung hin insbesondere die Beziehung zwischen Schichtdicke und Durchströmungsgeschwindigkeit, bei der die negative Ladung am deutlichsten auftritt, genauer verfolgt, also gerade den Punkt eingehender studiert, auf den Herr Simpson am Schlusse seiner Bemerkung 3 (S. 326 links oben) hinweist. Zu dem Zwecke wurden Metallröhren, die sich ineinander verschieben liessen, ähnlich wie bei dem Zuge einer Posaune, mit aktivem Gesteinsmaterial (Cleveitgestein) gefüllt, das Ganze isoliert und mit dem Quadrantenpaare verbunden (vor Influenzwirkungen genügend geschützt) aufgestellt, und nun ein Strom Luft durch die Gesteinssäule mit verschiedenen Geschwindigkeiten hindurch geschickt. Es zeigte sich, dass zur Erzielung einer deutlichen negativen Elektrisierung des Gesteinsmaterials der Luftstrom um so langsamer die Spalten und Lücken zwischen den einzelnen Gesteinsbrocken passieren musste, je länger die zu durchdringende Gesteinsschicht selbst war; wurde der Luftstrom mit grösserer Geschwindigkeit hindurch geschickt, so nahm der Effekt ab! Aus den Versuchen ist zu schliessen, dass bei den viele

Meter dicken Gesteins- und Geröllschichten, die in der Natur in Betracht kommen, die wirksamen Diffusionsgeschwindigkeiten gerade die geringen sind, wie sie den barometrischen Schwankungen entsprechen. Auf dem genannten Wege haben wir uns also den natürlichen Bedingungen thatsächlich immer mehr genähert.

4. Herr Simpson wirft sodann die Frage auf, ob der an der Oberfläche der Erde angetroffene Überschuss an positiven Ionen zur Aufrechterhaltung des normalen Potentialfalles an dieser ausreichen würde. Er nimmt für diesen den Wert 100 Volt pro Meter an, wie er in der That den sommerlichen Gefällen unserer Breiten entspricht. Wenn er aber weiter voraussetzt, dass sich dieser Gradient bis zu einer grösseren Höhe als 1000 m erstreckt, so ist dies nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zahlreicher luftelektrischer Ballonfahrten, welche zeigen, dass der Gradient mit der Höhe rasch abnimmt, um schliesslich den Wert Null zu erreichen.

Herr Simpson rechnet weiter aus, dass zur Erhaltung des genannten Potentialgefälles ein senkrechter Luftstrom von wenigstens 1 cm/sec erforderlich wäre und bemerkt hierzu, dass dies eine Vertikalgeschwindigkeit sei, die nur über einem sehr kleinen Bereiche der Erdoberfläche bestehen könne. Letzteres trifft entschieden nicht zu für die aufsteigenden Luftströme, die sich bei Schönwetterperioden im Sommer bei uns auszubilden pflegen und die zur Bildung der charakteristischen „Sommerwolken" führen; auf solche muss sich aber die genannte Bemerkung der angenommenen Gefällewerte von 100 Volt pro Meter (der normalen „Schönwetterelektrizität") zufolge beziehen.

Als untere Grenze der Vertikalkomponente der Geschwindigkeit in ausgedehnten aufsteigenden Luftströmen kann man nach H. Gerdien [1]) etwa 10 cm/sec annehmen; in lokalen aufsteigenden Luftströmen dürfte die Vertikalgeschwindigkeit noch erheblich grösser sein. So traf der genannte Forscher gelegentlich einer Ballonfahrt in einer Cumulus-Wolke Vertikalgeschwindigkeiten bis zu 600 cm/sec an! Ich selbst habe bei Gelegenheit des Berichtes über die von München aus unternommenen luftelektrischen Fahrten wiederholt auf die Wirkung aufsteigender Luftströme aufmerksam gemacht [2]), welche namentlich im Sommer die unteren Schichten so gut durcheinander mischen, dass man noch über 1000 m über dem Boden fast dieselben Ionendichten, wie am Boden selbst, antreffen kann. Dass Luftströmungen die in ihnen eingelagerten Ionen weit forttragen können, macht sich bei uns auf der bayerischen Hochebene, z. B. auch bei der Herrschaft von föhnartigen Winden, regelmässig geltend, insofern als dann der grosse Überschuss an Ionen, welcher der Luft über den Alpengipfeln eigentümlich ist, weit in die Ebene hinaus fortgetragen wird und hier zu einer abnormen Entladungsgeschwindigkeit des negativ geladenen Zerstreuungskörpers (a und damit zu sehr hohen Werten von $q = a/a$) führt; ganz Ähnliches wurde von Czermak in Innsbruck beobachtet.[1]) Gerade der einmal vorhandene Überschuss einer Ionenart erhält sich ziemlich lange, weil dann für eine grosse Zahl von Ionen der einen Art die von entgegengesetztem Vorzeichen fehlen, mit denen sie sich vereinigen könnten. Infolge der Wiedervereinigung der Ionen wird der relative Überschuss sogar fortwährend gesteigert, wie leicht einzusehen ist. Es können also gerade recht grosse Gefällewerte mit relativ kleinem Ionengehalte parallel gehen, ja dies wird sogar im allgemeinen die Regel bilden. Auch der hier genannte Einwand trifft also nicht zu.

Aber die eingangs aufgeworfene Frage kann überhaupt nicht auf diesem Wege entschieden werden; vielmehr müssen dazu die Werte der Neutralisationsgeschwindigkeit am Erdboden mit in Rücksicht gezogen werden, wie sie sich durch Zerstreuungsmessungen in Gestalt der Werte a^- und a^+ ergeben. Man muss aus den auf die Ebene bezogenen Gefällewerten die mittlere Dichte der negativen Erdladung ermitteln, mit Hilfe von a berechnen, welche Elektrizitätsmenge pro m^2 und pro Tag an der Erdoberfläche verloren geht, und abschätzen, ob der zur Aufrechterhaltung des Feldes herangezogene Mechanismus wirklich imstande sein kann, diesen Verlust dauernd zu decken. In diesem Sinne habe ich die Frage in der oben genannten Mitteilung in der Meteorolog. Zeitschrift unter Nr. 6, S. 211 eingehend erörtert und konnte auf Grund eines ausgedehnten Zahlenmateriales zeigen, dass schon ein ganz kleiner Überschuss positiver Ionen der im Erdboden vorhandenen Ionenmengen genügt, um in die freie Atmosphäre hinaustretend die Aufrechterhaltung des Erdfeldes zu gewährleisten.

5. Endlich wird der naheliegende Einwurf erhoben, die Theorie könne vielleicht die erdelektrischen Verhältnisse über dem Festlande erklären, versage aber gänzlich für die grossen ozeanischen Gebiete. Hier möchte ich zunächst die Gegenfrage stellen, wie es überhaupt mit dem elektrischen Felde „mitten auf dem Ozeane"

1) H. Gerdien, Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik, 1, Heft I, S. 34, 1904.

2) Vergl. z. B. Sitzungsber. d. math.-physikal. Kl. d. Münchener Akad. 30, Heft III, S. 515, 1901 und Nachr. der Göttinger Ges. d. Wissenschaften math.-phys. Kl., Heft 3, S. 4, 1904.

1) P. Czermak, Diese Zeitschrift 3, 185, 1902.

steht? Bekanntlich, lassen sich hierüber nur Vermutungen aufstellen, da ausgedehntere Messungsreihen auf diesen Gebieten zur Zeit noch ganz fehlen. Eine der ersten Autoritäten in dieser Beziehung, Fr. Exner, betonte bei Aufstellung und Begründung eines von seiten der deutschen kartellierten Akademien an die internationale Assoziation der Akademien zu stellenden Antrages bezüglich einer internationalen Organisation über die ganze Erde verbreiteter luftelektrischer Beobachtungsstationen noch im vorigen Jahre die hier klaffende Lücke unserer Kenntnisse mit ganz besonderem Nachdrucke.[1])

Aber selbst, wenn sich zeigen sollte, dass auch über dem Meere ein elektrisches Feld mit positivem Gefällewert die Regel bildet, so bestünde doch in der Annahme nicht die mindeste Schwierigkeit, dass dieses Feld der Influenzwirkung der vom Lande aus über die Wasserflächen hingeführten Luftmassen mit einem Überschusse an freier positiver Elektrizität entspränge. Im Gegenteil würden sich hier wieder neue, sehr interessante Gesichtspunkte ergeben, denn die Gefällewerte müssten, je nachdem, ob Land- oder Seewind herrscht, in ihrem Betrage regelmässig wechseln u. s. w. Ganz abgesehen hiervon ist aber das Wasser bekanntlich ein gutes Lösungsmittel für alle radioaktivierenden Emanationen und wenn auch voraussichtlich das Meerwasser im allgemeinen pro m^3 viel weniger davon gelöst enthält als etwa das Grundwasser des Festlandes, so wird es doch nirgends ganz frei von Emanation sein. Denn einerseits münden Emanation führende Wässer in das Meer oder es steht mit solchen in Kommunikation, andererseits dürfte der Meeresgrund ebenfalls radioaktive Bestandteile enthalten wie viele Gesteine des Festlandes. Nun wurde aber bei Schütteln von Wasser, welches Emanation enthielt, mit Luft in dieser von uns regelmässig eine stärkere Vermehrung der Negativ-Zerstreuung, also ein Überwiegen von freien positiven Ionen beobachtet; auch Herr R. Börnstein bemerkte ähnliches.[2]) Man kann dies vielleicht dadurch erklären, dass die negativen Ionen, welche von der frei werdenden Emanation zunächst in derselben Anzahl wie die + Ionen in der Luft erzeugt werden, bei ihrer grösseren Fähigkeit, Kondensation zu erzeugen über der bewegten Wasseroberfläche sogleich wieder in grösserer Anzahl niedergeschlagen werden als die + Ionen, von denen daher ein Überschuss in die umgebende Luft entweicht. Wenn also auch beim Wasser nicht die Rede ist von einem Diffundieren der Ionen durch Risse und Spalten, wie bei lockerem Boden, so treffen wir doch auch hier auf einen ähnlichen Effekt, wiewohl der Vorgang ein anderer wie an Land ist; jedenfalls wäre schon damit über den Ozeanen gleichfalls die Entstehung eines Feldes mit normalem Gefälle gewährleistet.

6. Ich hoffe, dass es mir gelungen ist zu zeigen, dass die erhobenen Einwände nur scheinbar die neue Theorie treffen. Diese selbst regt eine Fülle neuer Fragestellungen ohne weiteres an. Insbesondere weist sie auf einen innigen Zusammenhang zwischen Luftdruck, barometrischer Unruhe und den luftelektrischen Erscheinungen hin. Schon jetzt deuten vereinzelte und mehr gelegentliche Beobachtungen darauf, dass mit abnehmendem Luftdrucke die Zerstreuungswerte an der Erdoberfläche regelmässig ansteigen; dies kann den obigen Ausführungen zufolge nur dahin interpretiert werden, dass ionenreichere Luft aus dem Boden in das freie Luftmeer übertritt. Eine völlig klare Einsicht in diesen Zusammenhang wird erst durch fortlaufende Registrierungen beider Elemente gewonnen werden können.[1])

München, Juli 1904. Physik. Inst. d. techn. Hochschule.

1) Fr. Exner, Sitzungsber. der math.-phys. Klasse der Münchener Akad. **33**. II. Heft, S. 294, 1903.

2) R. Börnstein, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. Nr. 22, S. 412, 1903.

1) Unterdessen sind in dieser Zeitschrift die wundervollen Registrierkurven des Herrn G. Lüdeling veröffentlicht worden (vergl. S. 450), welche den hier vermuteten Zusammenhang aufs Schönste bestätigen. Dass nicht auch der Zusammenhang der q-Werte mit dem Potential - Gefälle zu Tage tritt (vergl. S. 451) ist auffallend, da an anderen Beobachtungsorten, wie z. B. hier in München, gerade dieser Parallelismus besonders deutlich ausgesprochen ist (vgl. z. B. auch Gockel, D. Z. **4**, 871, 1903 und Zölss, Sitzungsber. Wiener Akad. **112**, Abt. II, a., 1117, 1903, welche ebenfalls auf denselben hinweisen). Auch sonst ist eine tägliche Periode in den q-Werten bemerkt worden; dass sie bei den Potsdamer Registrierungen noch nicht zu Tage getreten ist, liegt vielleicht an dem Aufstellungsorte des Zerstreuungsapparates.

(Eingegangen 20. Juli 1904.)

Über eine von den Kathodenstrahlen des Radiums in Metallen erzeugte Sekundärstrahlung.

Von F. Paschen.

Anordnung 1. Auf der empfindlichen Schicht einer käuflichen Bromsilber-Gelatine-Trocken-Platte liegen Platinbleche verschiedener Dicke unter schwarzem Papier. In Glas eingeschmolzenes reinstes Radiumbromid befindet sich in 15—25 cm Entfernung darüber. Man erhält Schatten der Metallbleche.

Anordnung 2. Unter der Schicht der Trockenplatte und in Berührung mit ihr liegen die Platinbleche, während das Radium 15 cm darüber liegt. Die Kathodenstrahlen durchdringen also erst das Glas der photographischen Platte, dann die Schicht und treffen zuletzt die Platinbleche. Die Schicht des Negativs über den Metallen erhält kräftige Schwärzungen von der Form der Bleche. Die Stärke der Schwärzung nimmt mit der Dicke des Bleches nur bei kleineren Dicken als 0,05 mm zu.

Anordnung 3. Der Versuch der Anordnung 2 wird dahin abgeändert, dass das Radiumglas in einer geschlossenen Bleihülle von 4 mm Wandstärke steckt. Die Schwärzung über den Metallstücken tritt jetzt noch mehr hervor.

Anordnung 4. Der Versuch der Anordnung 1 wird mit einer Bleihülle von 4 mm Wandstärke um das Radium wiederholt. Die Schatten der Metallstücke werden weniger hell und zwar um so weniger, je dünner die Bleche sind. Dies wäre als Folge der geringeren Absorption der durch 4 mm Blei gesiebten Radiumstrahlen nicht auffallend. Allein die dünnsten Bleche, deren Dicke kleiner als 10 μ ist, geben keine Schatten mehr, sondern zeigen jetzt unter sich stärkere photographische Schwärzung, als die Nachbarteile der Platte. Damit ist bewiesen, dass die Schwärzung über den Metallstücken in Anordnung 2 und 3 jedenfalls zu einem beträchtlichen Teil nicht durch reflektierte Kathodenstrahlen hervorgebracht sein kann, sondern einer sekundären Strahlung zuzuschreiben ist, welche im Metall entsteht, wenn der Kathodenstrahl hier auftrifft.

Anordnung 5. Durch ein Magnetfeld von ca. 1000 C.G.S.-Einheiten und 6 cm Länge (senkrecht zu den Kraftlinien) werden die Kathodenstrahlen des Radium zu einem Spektrum auseinander gebreitet, welches von den unabgelenkten γ-Strahlen bis zu den langsamsten β-Strahlen, welche die Papierumhüllung der photographischen Platte noch durchdringen, etwa 9 cm Länge besitzt. Diesem Spektrum werden photographische Schichten exponiert, welche in der halben Breite des Spektrums vorne oder hinten mit Platinblechen verschiedener Dicken bedeckt sind, so dass also die Strahlen entweder erst das Metall und dann die Schicht oder umgekehrt durchlaufen. Im letzten Falle verstärkt eine hinter der (Film-) Schicht liegende Platinplatte die photographische Wirkung der Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten.

Im ersteren Falle (Platin vor der Schicht) zeigt sich, dass am Orte der langsamsten β-Strahlen selbst unter dem dünnsten Blech von 2,5 μ Dicke ein Schatten (weniger Schwärzung) gebildet wird. Bei grösserer Geschwindigkeit kommt eine Stelle, wo unter dem Blech gleiche Schwärzung wie in der Nachbarschaft vorhanden ist, und bei noch grösserer Geschwindigkeit ist die Schwärzung unter dem Blech vermehrt und zwar am meisten am Orte der γ-Strahlen.

Der Bereich stärkerer Absorption rückt mit wachsender Blechstärke nach grösseren Geschwindigkeiten. Unter einem Blech von 0,1 mm Dicke schwärzen eben die schnellsten von Kaufmann gemessenen β-Strahlen die Platte noch mehr, als ohne Blech. Unter einem Blech von 0,3 mm Dicke werden auch diese stärker absorbiert, während die noch schnelleren, aber ablenkbaren Strahlen, deren Existenz ich nachwies[1]) noch stärker schwärzen. Unter noch dickeren Blechen schliesslich sind alle ablenkbaren Strahlen weniger geschwärzt. Nur der nicht abgelenkte Komplex der γ-Strahlen allein zeigt dann noch stärkere Schwärzung. Blei zeigt die Effekte ähnlich.

Es ist damit eine sekundäre Strahlung derjenigen Metalle nachgewiesen, welche von den β- und γ-Strahlen des Radiums getroffen werden. Diese Sekundärstrahlung nimmt mit der Geschwindigkeit der erzeugenden Strahlung zu. Nimmt man an, dass sie durch die Zahl der im Metall absorbierten oder reflektierten Quanten hervorgebracht wird, deren Zahl immer grösser ist als die Zahl der in der photographischen Schicht absorbierten und dort schwärzenden direkten Strahlen, so ist die verstärkende Wirkung des vor der Schicht liegenden Metalles verständlich, ebenso auch ihre Abhängigkeit von der Schichtdicke.[2]) Es sind Versuche begonnen, um die Abhängigkeit der Sekundärstrahlung von allen in Betracht kommenden Umständen zu erforschen.

Der Nachweis dieser sekundären Strahlung gelingt nur, wenn die Metalle die photographische Schicht berühren oder ihr sehr nahe kommen. Teile der Bleche, welche die Schicht nicht direkt berühren, wirken schon weniger.

Die photographische Verstärkung durch dünne (etwa 10 μ dicke) Platinbleche, welche vor der empfindlichen Schicht liegen, oder durch dickere, welche dahinter liegen, ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung der Kathodenstrahlen des Radiums. Besonders für die schnellsten derselben wird die Expositionszeit hierdurch beträchtlich vermindert.

Da die β-Strahlen als Kathodenstrahlen angesehen werden, darf man die hier nachgewiesene sekundäre Strahlung wohl als den theoretisch geforderten Röntgen-Effekt dieser Strahlen auffassen. Er erweist sich in Übereinstimmung mit der Theorie der Herren Abraham und P. Hertz um so kräftiger, je grösser die Geschwindigkeit und elektromagnetische Trägheit, also der „Impuls" der Strahlen ist. Dass die γ-Strahlen den bei weitem grössten Effekt dieser Art zeigen, ist in Übereinstimmung mit der von mir aus anderen Versuchen[3]) gefolgerten Anschauung, dass diese Strahlen Kathodenstrahlen einer sehr grossen Geschwindigkeit sind, nicht aber Röntgenstrahlen. Denn ich habe diesen Effekt vergebens bei Röntgenstrahlen gesucht. Bestrahlt man die Anord-

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. IV, **14**, 398, 1904.

2) Bei sehr langsamen Kathodenstrahlen ist von den Herren L. Austin u. H. Starke (Ann. d. Phys. IV, **9**, 271, 1902) eine Sekundärstrahlung gefunden, welche aber bei senkrechtem Einfall verschwindet und mit der Geschwindigkeit der erzeugenden Strahlen abnimmt, also anderer Art zu sein scheint.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. IV, **14**, 164 u. 389, 1904.

nung 2 mit Röntgenstrahlen, so erhält man eine nur eben sichtbare Verstärkung der Schwärzung vor den Metallen wohl infolge der sekundären Strahlung, welche die von Röntgenstrahlen getroffenen Metalle bekanntlich zeigen. In der Anordnung 1 erhält man mit dem dünnsten Blech nur Schatten.

(Eingegangen 30. Juli 1904.)

Atmosphärische Radioaktivität.

Von H. A. Bumstead.

Es ist neuerdings durch eine Anzahl Untersuchungen, welche an voneinander weit entfernten Örtlichkeiten angestellt wurden, dargethan worden, dass das aus Erde, Wasser und aus Petroleum gewonnene radioaktive Gas dieselben Eigenschaften wie Radiumemanation selbst besitzt.[1]) Etwas Emanation muss natürlich auch in der Luft oberhalb des Erdbodens anwesend sein, und es liegt nahe, daraus zu folgern, dass die radioaktiven Erscheinungen der Atmosphäre diesem Umstande zuzuschreiben sind. Man könnte demnach erwarten, dass die auf einem negativ geladenen Drahte, der in freier Luft exponiert wird, angehäufte Radioaktivität mit derselben Geschwindigkeit wie die durch Radium induzierte Aktivität verschwindet, und Elster und Geitel haben wirklich kürzlich Beobachtungen angestellt, welche diese Erwartung, wenigstens angenähert bestätigen.[2]) Andererseits haben Rutherford und Allan, welche die ersten waren, die sorgfältig die Verlustgeschwindigkeit des negativ geladenen Drahtes massen[3]), ein anderes Ergebnis erhalten; sie fanden nämlich, dass die Radioaktivität regelmässig nach einem Exponentialgesetze sinkt und in etwa 45 Minuten auf die Hälfte ihres Wertes fällt, während die von Radium induzierte Aktivität während der ersten beiden Stunden nicht exponentiell abfällt, und wenn sie anfängt, dieses Verhalten zu zeigen, ihre Halbwertzeit 28 Minuten und nicht 45 ist. Ganz kürzlich hat Allan[4]) eine ausgedehnte Untersuchung der atmosphärischen Radioaktivität angestellt, in deren Verlaufe er im grossen und ganzen die früher von Rutherford und ihm erhaltenen Ergebnisse, was die Verlustgeschwindigkeit anbelangt, bestätigt hat, wenn auch gewisse Beobachtungen darauf hinweisen, dass die Abnahme nicht so ganz regelmässig ist.

Die Versuche, welche ich beschreiben will, wurden vor dem Erscheinen der letzten Arbeiten von Elster und Geitel und von Allan begonnen und in Anbetracht der Abweichungen zwischen ihren Ergebnissen und auch deswegen fortgesetzt, weil ich Anzeichen erhalten hatte, welche auf von keinem von beiden erzielte Ergebnisse hindeuteten. Ein dünner, 0,25 mm im Durchmesser haltender Kupferdraht wurde ungefähr 8 m über dem Erdboden zwischen zwei benachbarten Häusern horizontal aufgehängt; er stand mit dem negativen Pol einer Whimshurstschen Maschine in Verbindung, welche mit einem kleinen Motor betrieben wurde und deren positiver Pol geerdet war. Eine parallele Funkenstrecke von 5 mm Länge diente dazu, die Potentialdifferenz während einer Exposition, die gewöhnlich 3 Stunden lang fortgesetzt wurde, konstant zu erhalten. Die Aktivität des Drahtes wurde in einem cylindrischen Versuchsgefäss beobachtet, wobei der Mittelstab mit dem einen Quadrantenpaare eines Quadrantelektrometers in Verbindung stand; der Stab war in gewohnter Weise durch eine geerdete Schutzplatte geschützt. Der Boden des Cylindergefässes war leicht abnehmbar und trug vier vertikale Messingstäbe gerade innerhalb der Wände des Gefässes, und um diese Stäbe herum konnte der exponierte Draht gewunden werden. Das Elektrometer war von besonderer Konstruktion mit Schwefelisolierung und verstellbaren Quadranten; die Nadel war aus versilbertem Papier und die Aufhängung ein Quarzfaden, der in eine Lösung aus Calciumchlorid getaucht war, so dass er, wie bei Dolezaleks Elektrometer, leitend wurde. Bei der benutzten Aufhängung war die Empfindlichkeit, wenn 90 Volt an die Nadel angelegt waren, ausreichend (250 cm pro Volt bei 1 Meter entfernter Skala), und das Instrument sehr konstant. Wenn das Potential an der Nadel konstant erhalten wurde, so variierte die Empfindlichkeit des Apparates mit Bezug auf ein kleines Uranoxydstückchen während eines Zeitraumes von mehreren Tagen nicht merklich. Zufällige Bewegungen der Nadel wurden wirksam dadurch verhindert, dass der Verbindungsdraht zwischen Elektrometer und Cylinder in eine geerdete Messingschachtel eingeschlossen wurde, an deren Aussenseite ein kleiner Elektromagnet zur Isolierung oder zum Kurzschliessen der Quadranten diente.[1]) Der exponierte Draht konnte ohne Störung der Verbindungen und ohne Erschütterung des Elektrometers in den Cylinder eingesetzt werden, sodass mit den Ablesungen unmittelbar begonnen werden konnte; der einzige Zeitverlust nach dem Abschluss der Exposition bestand in dem Einsetzen des Drahtes und dem Aufwickeln auf den Rahmen. Nachdem der Draht in das Versuchsgefäss eingesetzt worden war, wurden Messungen des Ionisierungsstromes in Zwischenräumen von je 3 Minuten während des

1) Adams, Phil. Mag., Nov. 1903; Elster und Geitel, diese Zeitschr. **5**, 11, 1904; Bumstead und Wheeler, American. Journ. of Science, Febr. 1904; Himstedt, Drudes Ann. **13**, 573, 1904.

2) Elster und Geitel, loc. cit.

3) Rutherford und Allan, Phil. Mag. Dez. 1902.

4) Allan, Phil. Mag. Febr. 1904.

1) Diese Anordnung ist früher beschrieben worden. Siehe Am. Journ. Sc., Febr, 1904, S. 100.

ersten Teiles der Versuche vorgenommen, während noch die Aktivitätsveränderung schnell vor sich ging; später wurden nur alle 6 Minuten Ablesungen vorgenommen.

Zu Anfang der Versuche kamen verhältnismässig kurze Drähte zur Verwendung (5 Meter), deren Aktivitätsabfall mit einiger Genauigkeit etwa 2 Stunden lang verfolgt werden konnte. Die Ähnlichkeit mit dem Verhalten der durch Radium induzierten Radioaktivität war unverkennbar und findet ihren deutlichen Ausdruck in den Kurven der Figur 1. Die obere und untere Kurve, I und III, stellen den Abfall der

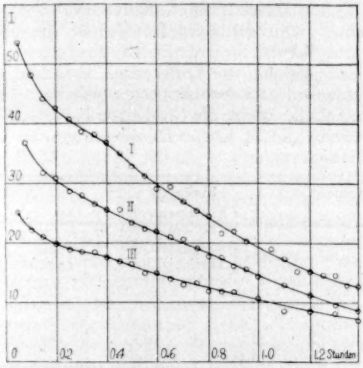


Fig. 1.

Aktivität von Drähten dar, die in offener Luft an verschiedenen Tagen exponiert wurden, während die zwischenliegende Kurve II mit einem Draht erhalten wurde, der in einer 2 Liter haltenden Flasche exponiert worden war, welche sehr schwache Radiumemanation enthielt (die Expositionszeit war dieselbe, 3 Stunden); dieser Draht wurde vermittels einer Whimshurstschen Maschine auf dasselbe Potential geladen. Die Ähnlichkeit ist ganz auffällig, besonders was die anfängliche bedeutende Abfallsgeschwindigkeit anbelangt, welche charakteristisch für die durch Radium erzeugte induzierte Aktivität ist, und welche ich stets an dem in freier Luft exponierten Drahte beobachtet habe, wenn 2 bis 3 Beobachtungen während der ersten 10 Minuten gemacht wurden, nachdem die Exposition aufgehört hatte. Wenn jedoch die Beobachtungen sorgfältig miteinander verglichen werden, so ist es augenfällig, dass sie innerhalb der Versuchsfehler nicht vollständig miteinander übereinstimmen; ein einfacher Blick auf die Kurven in Fig. 1 zeigt nämlich, dass gegen das Ende die Luftdrähte etwas langsamer als der der Radiumemanation ausgesetzte Draht abfielen. Es erschien nun wahrscheinlich, dass dies an dem Vorhandensein von kleinen Beträgen irgendeiner Form der Radioaktivität lag, welche langsamer als die auf Rechnung von Radium kommende abfällt, und die daher im Laufe der Zeit sich mehr und mehr fühlbar machen musste. Demgemäss wurden Drähte von 30 m Länge in derselben Weise exponiert und 4 Stunden lang Beobachtungen vorgenommen. Die Ergebnisse zweier derartiger Versuche sind in Fig. 2 eingetragen, woselbst der Klarheit halber die natürlichen Logarithmen der Ionisierungsströme als Ordinaten und die Zeiten als Abszissen aufgetragen sind.[1]) Die Kurven I und III stellen wiederum den Luft-

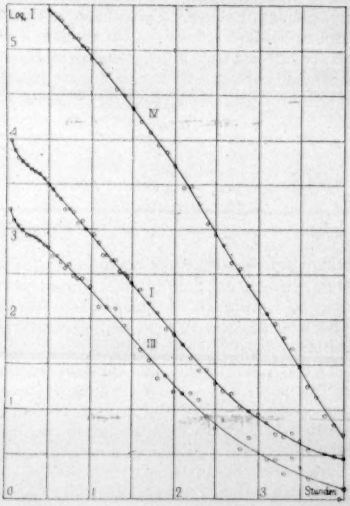


Fig. 2.

draht und die Kurve IV einen zum Vergleich benutzten der Radiumemanation ausgesetzten Draht dar. Das Vorhandensein einer langsam abfallenden Radioaktivität ist an der Kurve zwischen 2 und 4 Stunden deutlich zu sehen. 24 Stunden später war der Draht immer noch merklich radioaktiv, doch war die Wirkung zu klein, als dass man sie mit Genauigkeit hätte messen können; sie betrug ungefähr ein Fünftel der Aktivität bei 4 Stunden.

Um die Abfallsgeschwindigkeit dieser beständigen Aktivität zu bestimmen, wurden

1) Auf dieser Zeichnung ergeben aktive Substanzen, die nach demselben Gesetze abfallen, parallele Kurven; wenn das Gesetz exponential ist, so muss die Kurve eine gerade Linie sein und der Abfall der Linie gleich λ in der Formel $I = I_0 \cdot \epsilon^{-\lambda t}$ sein. Der Nullpunkt der Ordinaten ist gleichgültig, so daß wir je nach Bequemlichkeit $\log I$ oder $(\log O \pm \text{konst.})$ eintragen können.

6 Drahtlängen in weitem Zickzack zwischen den Fenstern der zweiten Etage zweier Gebäude exponiert, wobei die Gesamtlänge 200 m betrug. Sie hingen um verschiedene Beträge von der Horizontalen herab, so dass ihre elektrostatischen Felder so viel wie möglich von der umgebenden Luft enthielten. Der kleine Durchmesser des Drahtes machte es möglich, diese Länge ohne Schwierigkeit in das Versuchsgefäss zu stecken. 9 Stunden später betrug die Stromstärke etwa sechsmal so viel wie die von „spontaner Ionisierung" der Luft herrührende; wenn dieser Betrag auch klein war, so war er doch mit einiger Genauigkeit zu messen. Fünf Beobachtungen wurden zu dieser Zeit ausgeführt, und nach Verlauf von 12 Stunden 5 weitere; indem ich sie zu je zweien kombinierte, erhielt ich die folgenden Werte für den Abfallskoeffizienten λ:

0,069
0,069
0,066
0,061
0,073
0,065

$\lambda = 0{,}067$

Die diesem Koeffizienten entsprechende Halbwertzeit beträgt $10^1/_3$ Stunde; dies kommt der Abnahmegeschwindigkeit der induzierten Aktivität des Thoriums so nahe, dass wenig Zweifel darüber übrig bleibt, dass die langsam abnehmende Aktivität am Luftdraht wirklich von Thorium herrührt. Es ist möglich, das Verhältnis dieser Aktivität zu der vergänglicheren durch eine verlängerte Exposition des Drahtes zu erhöhen; für die durch Radium induzierte Aktivität ist eine Expositionszeit von drei Stunden ausreichend, um den schliesslichen Gleichgewichtswert so ziemlich zu erreichen, während die von Thorium herrührende induzierte Aktivität mehrere Tage hindurch weiter zunimmt. Durch eine zwölfstündige Exposition eines langen Drahtes an einem schönen hellen Tage ist es mir geglückt, beträchtliche Mengen dieser langsam abnehmenden Radioaktivität aufzusammeln. Elf Stunden, nachdem der Draht in den Versuchszylinder gesteckt worden war, betrug der Strom durch das Gas 35mal soviel wie der, welcher von spontaner Ionisierung herrührte; man konnte sein allmähliches Abnehmen mehrere Tage lang verfolgen. Beobachtungen, die sich über verschiedene Zeitintervalle ausdehnten (von 6 bis 27 Stunden), zeigten, dass die Abnahme exponentiell war und dass der Durchschnittswert von λ nach fünf Bestimmungen 0,0616 betrug, was einer Abnahme auf den halben Wert in 11,2 Stunden entspricht.

Die Beobachtungen über atmosphärische Aktivität lassen sich recht gut, aber doch nicht ganz befriedigend mit der Annahme erklären, dass die Aktivität vollständig von den induzierten Aktivitäten des Radiums und Thoriums herrührt. In folgenden Tabellen giebt die 2. Spalte die berechneten Werte der Ionisierung an, die sich nach dieser Annahme ergeben, wobei das Verhältnis der beiden Aktivitätsformen so gewählt worden ist, dass die beobachteten und berechneten Werte bei 1 Stunde und bei 4 Stunden miteinander übereinstimmen; für vorliegenden Zweck hat man die Abnahme der Thoriumaktivität als exponentiell angenommen (in der ersten Zeit verhält es sich eigentlich nicht so), während sich die Abnahme der Radiumaktivität nach Kurve IV in Fig. 2 ergiebt.[1]) Die dritte Spalte ergiebt die beobachteten Werte für entsprechende Zeiten, und die letzte Spalte die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten. Die erste Tabelle giebt die in Kurve I Fig. 2 und die zweite die in Kurve III eingetragenen Versuche wieder.

Angenommen: Kurve I.

bei 1 Stunde { Radiumaktivität = 17,0 ; Thoriumaktivität = 1,6

bei 4 Stunden { Radiumaktivität = 0,244 ; Thoriumaktivität = 1,324

t (Stunden)	Berechnet	Beobachtet	Differenz
1,0	18,6	18,6	0,00
1,5	11,1	10,8	+0,30
2,0	6,48	6,20	+0,28
2,5	3,81	3,69	+0,12
3,0	2,51	2,45	+0,06
3,5	1,89	1,84	+0,05
4,0	1,57	1,57	0,00

Angenommen: Kurve II.

bei 1 Stunde { Radiumaktivität = 8,77 ; Thoriumaktivität = 1,23

bei 4 Stunden { Radiumaktivität = 0,12 ; Thoriumaktivität = 1,02

t (Stunden)	Berechnet	Beobachtet	Differenz
1,0	10,00	10,00	0,00
1,5	6,11	5,59	+0,16
2,0	3,73	3,33	+0,20
2,5	2,33	2,30	+0,03
3,0	1,67	1,67	0,00
3,5	1,32	1,22	0,00
4,0	1,14	1,14	0,00

1) Bis zu 2,5 Stunden ergiebt diese Kurve IV, sowie auch andere ähnliche von mir angestellte Versuche, von der von Curie und Danne (Comptes rendus **136**, 365, 1903) angegebenen Formel etwas verschiedene Resultate; diese Formel lautet:

$$I = I_0 \left[a\, e^{-\frac{t}{\theta_1}} - (a-1)\, e^{-\frac{t}{\theta_2}} \right].$$

wo $a = 4{,}20$, $\theta_1 = 2420$ Sekunden, $\theta_2 = 1860$ Sekunden ist. Bei dieser Formel ist die anfängliche Schwierigkeit von Radium herrührende und schnell abfallende Aktivität nicht mit berücksichtigt. In dem schliesslichen exponentiellen Teile stehen meine Ergebnisse mit denen von Curie und Danne in enger Übereinstimmung. Der von ihnen erhaltene Halbzeitwert beträgt 27,9 Minuten, während der sich aus verschiedenen von meinen eigenen Versuchen ergebende Wert 27,7 Minuten ist.

Wenn auch diese Unterschiede nicht gross sind, so ist doch offenbar ein bestimmter Gang vorhanden, der darauf hindeutet, dass zwischen ein und zwei Stunden die Luftaktivität etwas schneller abnimmt als eine Kombination der von Radium und Thorium herrührenden induzierten Aktivitäten, während zwischen zwei und vier Stunden die Abnahme langsamer ist. Dies kann nicht an dem Fehler liegen, den man bei der Annahme begeht, dass die Thoriumaktivität mit ihrer Endgeschwindigkeit abnimmt; Rutherford hat gezeigt, dass nach kurzer Exposition, die durch Thorium induzierte Aktivität zunächst zunimmt, so dass eine Korrektion in dieser Richtung falsch wäre. Eine andere eventuelle Erklärung der Abweichung wäre die, dass dieselbe an einem Fehler in der Bestimmung der Radiumkurve läge; eine Wiederholung der Bestimmung zeigt jedoch keinen Zuwachs der Geschwindigkeit zwischen 1 und 2 Stunden an. Wenn wir daher diese Differenzen nicht auf die Rechnung zufälliger Fehler setzen (was in Anbetracht ihres anscheinend systematischen Verhaltens unwahrscheinlich erscheint), so würden sie auf die Anwesenheit einer kleinen Menge einer Form induzierter Radioaktivität hinzuweisen scheinen, welche schneller abnimmt, als die Abnahmegeschwindigkeit der Radiumaktivität zwischen 1 und 2 Stunden beträgt.[1]) Die vorliegenden Versuche sind nicht genau genug, um mehr als eine gewisse Wahrscheinlichkeit hierfür darzuthun; ich habe jedoch die Hoffnung, dass es möglich sein dürfte, in dieser Richtung vermittels sorgfältiger und besonders zu dem Zwecke angestellter Versuche noch weiter zu gehen. Die einzige andere induzierte Radioaktivität, die ausser der des Radiums und Thoriums noch bekannt ist, ist die von Aktinium herrührende. Nach einer neuerlichen Bestimmung durch Debierne ist deren Abnahme exponentiell[2]); sie erreicht den Halbwert in 40 Minuten. Diese Geschwindigkeit ist daher zu klein, als dass sie die Abweichung erklären könnte; wenn aber eine Substanz von schneller abnehmender Aktivität vorhanden ist, so ist das Vorhandensein einer kleinen Menge durch Aktinium erregter Aktivität nicht ausgeschlossen, da zwischen den beiden eine teilweise Kompensierung stattfinden konnte.

Es ist recht auffällig, dass, wenn auch die Aktivität des Luftdrahtes sicherlich auf Rechnung einer Anzahl verschiedener Aktivitätsformen kommt, die mit verschiedener Geschwindigkeit abnehmen, doch der resultierende Effekt zwischen 0,5 und 2 Stunden so annähernd exponentiell ist, wie dies die geraden Linien in Fig. 2 angeben. Es ist eine weitere Übereinstimmung, dass in diesem Teil der Kurve die Geschwindigkeit den von Debierne für die von Aktinium herrührende induzierte Aktivität gefundenen Werte so nahe kommt. Der Halbzeitwert während dieses Zeitintervalles ist für Kurve I 38 Minuten und für Kurve III 41 Minuten. Wenn die Beobachtungen nicht weiter getrieben würden, so würde die Folgerung auf der Hand liegen, dass die Erscheinung auf Rechnung der Aktiniumemanation in der Luft zu setzen ist. Aber das bekannte Vorhandensein der Thoriumaktivität widerspricht der Annahme, dass ein beträchtlicher Teil des Effektes von Aktinium herrührt. Folgende Tabellen werden dies beweisen; sie gleichen den beiden vorher gegebenen; nur dass in der Spalte der berechneten Werte angenommen worden ist, dass an Stelle von Radium- und Thoriumaktivität Aktinium- und Thoriumaktivität vorhanden ist.

Angenommen: Kurve I.

bei 1 Stunde { Aktiniumaktivität = 17,6 / Thoriumaktivität = 0,96

bei 4 Stunden { Aktiniumaktivität = 0,78 / Thoriumaktivität = 0,79

t (Stunden)	Berechnet	Beobachtet	Differenz
1,0	18,6	18,6	0,00
1,5	11,4	10,8	+0,60
2,0	7,11	6,20	+0,91
2,5	4,56	3,69	+0,87
3,0	3,04	2,45	+0,59
3,5	2,12	1,84	+0,28
4,0	1,57	1,57	0,00

Angenommen: Kurve III.

bei 1 Stunde { Aktiniumaktivität = 9,11 / Thoriumaktivität = 0,89

bei 4 Stunden { Aktiniumaktivität = 0,40 / Thoriumaktivität = 0,74

t (Stunden)	Berechnet	Beobachtet	Differenz
1,0	10,00	10,00	0,00
1,5	6,27	5,95	+0,32
2,0	4,05	3,53	+0,52
2,5	2,72	2,30	+0,42
3,0	1,92	1,67	+0,25
3,5	1,43	1,32	+0,11
4,0	1,14	1,14	0,00

Die Differenzen sind weit grösser als bei der Annahme des Vorhandenseins von Radium und Thorium und liegen ganz ausserhalb etwaiger Versuchsfehler; um selbst diese mangelhafte Übereinstimmung zu erzielen, muss man noch eine kleinere Menge Thoriumaktivität annehmen, als die beobachtete, zu späteren Zeiten als nach 4 Stunden zulässig ist. Auch von vornherein erscheint es unwahrscheinlich, dass ein grosser Teil der Wirkung auf Rechnung von Aktinium kommen sollte; die Radiumemanation ist bekanntlich im Erdboden vorhanden und nimmt so langsam ab (Halbwert in 4 Tagen), dass für eine weitgehende Diffusion der Emanation durch

1) Nicht notwendigerweise schneller als die schliessliche Geschwindigkeit der Radiumaktivität (Halbwert in 28 Minuten).
2) Debierne, Comptes rendus 5. Febr. 1904, S. 411.

die Atmosphäre reichlich Zeit vorhanden ist; die Aktiniumemanation nimmt andererseits mit grosser Geschwindigkeit ab (Halbwert in 4 Sekunden [1]), und wenn dieselbe nicht im Erdboden in verhältnismässig ungeheuren Mengen vorhanden ist, und nicht fern von der Oberfläche liegt, so können ihre Wirkungen in freier Luft nicht über die der Radiumemanation das Übergewicht erhalten. Es ist kein Grund zur Annahme vorhanden, dass dem so wäre; jeder Ersatz von Radium durch Aktinium in den berechneten Werten zieht eine grössere Abweichung von den beobachteten Werten nach sich. Aber wie früher bemerkt, wenn es sich herausstellen sollte, dass eine kleine Menge schneller verschwindender Aktivität wirklich vorhanden ist (wie man einigen Grund zu vermuten hat), so ist es nicht unmöglich, dass sich auch einige Aktiniumaktivität vorfinden sollte. Herr A. M. Dadurean, dem ich freundliche Unterstützung bei manchen der vorliegenden Versuche verdanke, ist augenblicklich mit einem Versuch beschäftigt, die Anwesenheit oder Nichtanwesenheit einer solchen Aktivität endgültig festzustellen.

Man wird bemerken, dass der allgemeine Abfall von Kurve III weniger schnell ist als der von Kurve I, und dass eine beträchtlich grössere Menge der Thoriumaktivität vorhanden zu sein scheint. Dies dürfte sich meines Erachtens nach den bekannten Eigenschaften der Radium- und Thoriumemanationen erklären lassen. Die in I eingetragenen Versuche wurden angestellt, während der Erdboden hartgefroren war und zwar (abgesehen von gelegentlichem oberflächlichem Auftauen) mehrere Monate lang sich in diesem Zustande befunden hatte; III ist das Ergebnis einer einen Monat später angestellten Exposition, als der Frost vom Boden vollständig verschwunden war. Die Abnahme der Thoriumemanation (Halbwert in einer Minute) ist so schnell im Vergleich zu der der Radiumemanation, dass jede Verzögerung in ihrem Freiwerden vom Erdboden das Verhältnis, in dem sie in der Luft vorhanden ist, beträchtlich verkleinern würde. Nach der herrschenden Theorie der Radioaktivität, die wir J. J. Thomson und Rutherford verdanken, erzeugt der Zerfall der gasförmigen Emanation eine feste Substanz, auf deren Rechnung die induzierte Radioaktivität kommt, und die wir nach Rutherford Emanation X nennen können. Die Teilchen der Emanation X, die das Gas hervorbringt, bevor dasselbe den Erdboden verlässt (und zwar die beider Arten), würden die obere Luft niemals erreichen, da sie nicht so wie die Moleküle eines Gases diffundieren, sondern sich im Erdboden absetzen würden; andererseits würden die nach dem Entweichen des Gases hervorgerufenen sich, da sie so klein sind, sehr langsam absetzen, und dürften von den Luftströmen über beträchtliche Entfernungen hin fortgetragen werden. Die Annahme, dass die kleineren Mengen der Thoriumaktivität an dem Zugefrorensein des Erdbodens liegt, wird von zwei anderen Versuchen (die jedoch unvollständig sind und daher im einzelnen nicht angegeben werden sollen) bestätigt, von denen der eine bei gefrorenem und der andere bei nichtgefrorenem Boden angestellt wurde; im letzteren Falle war die Abnahme beträchtlich langsamer und wies auf eine grössere Menge Thoriumaktivität hin. Die in III beobachtete kleinere Gesamtaktivität könnte als eine Widerlegung obiger Erklärung angesehen werden; ich meine jedoch, dass dieselbe an einer anderen Ursache lag. Es war nämlich an dem Tage, an dem der Versuch angestellt wurde, in der Luft ein sehr beträchtlicher Dunst vorhanden, und es herrschte wenig Wind; der andere Versuchstag hingegen war ausnahmsweise klar und an ihm blies eine kräftige Brise. Der Wind würde einen grösseren Teil der Teilchen der Emanation X in das elektrische Feld des Drahtes einbringen, und der Umstand, dass dieselben nicht mit Wassertropfen (oder jedenfalls nur mit sehr kleinen) geladen waren, würde dieselben zu einer Bewegung mit grösserer Geschwindigkeit längs der Kraftlinien veranlassen; daher würde dann eine grössere Anzahl vom Drahte aufgefangen werden, selbst dann, wenn die Anzahl in einem Kubikcentimeter Luft in Wirklichkeit kleiner sein würde. Die einzige Exposition eines Drahtes, die ich an einem klaren windigen Tage vorgenommen habe, seitdem der Erdboden aufgetaut ist, betrug 12 Stunden, so dass das Ergebnis sich mit der 3stündlichen Exposition nicht unmittelbar vergleichen lässt; ausserdem wurde nicht die gesamte Aktivität, sondern nur der nach 10 Stunden übrig bleibende Thoriumeffekt beobachtet. Wenn wir diesen auf seinen 4 Stunden nach Schluss der Exposition beobachteten Wert reduzieren, den Längenunterschied der Drähte in Betracht ziehen und annehmen, dass die Beziehung zwischen der Thoriumaktivität und der Expositionszeit

$$I_t = I\left(1 - e^{-\lambda t}\right)$$

beträgt, so giebt der erzielte Wert an, dass ungefähr 75 Proz. mehr von der Thoriumaktivität sich auf Drähten von gleicher Länge in derselben Zeit an dem klaren Tage würde abgesetzt haben, als der Boden nicht zugefroren war, als dies an dem klaren Tage bei zugefrorenem Boden der Fall war.

Eine ähnliche Erklärung lässt sich für den Umstand geben, dass die Radioaktivität von Regen und Schnee, die Herr D. T. R. Wilson

1) Debierne, l. c.

entdeckt hat, mit anderer Geschwindigkeit als die des negativ geladenen Drahtes abnimmt. Wilson findet, dass erstere in ungefähr 30 Minuten auf den halben Wert sinkt[1]), und dies kommt der schliesslichen Geschwindigkeit der von Radium induzierten Aktivität sehr nahe. Wenn wir annehmen, dass ein Teil der Tropfen der Regenwolken sich an den positiv geladenen Partikeln der in der Luft vorhandenen Radiumemanation X kondensiert, so würde die Zeit, welche die Tropfen zum Fallen und die das Wasser zum Sammeln und Verdunsten braucht, eine Beobachtung des anfänglichen nicht exponentiellen Verschwindens dieser Aktivität verhindern; es würde schliesslich nur das regelmässig verschwindende Endprodukt übrig bleiben. Die Abwesenheit eines beträchtlichen Betrages Thoriumaktivität lässt sich mit dem schnellen Abfall der Thoriumemanation erklären; freilich können die Partikel der Thoriumemanation X, die in der Nähe des Erdbodens vorhanden sind, manchmal von dem Winde zu beträchtlichen Höhen getrieben werden, aber das Verhältnis der Radiumaktivität muss beim Aufwärtsgehen ständig zunehmen, da wir bei der Radiumaktivität nicht nur die von der Nähe des Erdbodens in die Höhe geblasenen Teilchen, sondern auch die von der Radiumemanation an Ort und Stelle erzeugten Teilchen haben. Das langsame Verschwinden dieser Emanation erlaubt eine Diffusion zu weit grösseren Höhen, als dies bei der Thoriumemanation der Fall ist. Es ist zu erwarten, dass ein negativ geladener mehrere Hundert Fuss über dem Erdboden aufgehängter Draht eine kleinere Thoriummenge zeigen würde, als ein Draht, den man in der Nähe der Erdoberfläche exponiert.

Ich habe mich auch nach Beweisen für die Anwesenheit von Thorium- und Aktinium-Emanation im Boden umgesehen, ohne jedoch bisher endgültige Ergebnisse zu erzielen. Es ist natürlich zu diesem Zwecke unnötig, die Luft vom Erdboden aufzusaugen und in ein Elektroskop oder einen Kondensator einzubringen, wie bei der Untersuchung nach Radiumemanation, und zwar wegen des schnellen Verschwindens der Thorium- und Aktiniumemanation. Ein galvanisiertes Blechrohr von 15 cm Durchmesser und 2 m Länge mit offenem Boden wurde in den Erdboden versenkt und ein negativ geladener Draht darin aufgehängt. Die Oberseite wurde geschlossen und ein leichter Luftstrom durch den Cylinder hindurchgesaugt (so dass er vom Erdboden aus in den offenen Boden eintrat); hierzu diente eine Filterpumpe. Der Draht nahm keine genügende Radioaktivität an, dass man ihren Abfall länger als zwei Stunden lang hätte beobachten können, und selbst während dieser Zeit war die im Cylinder hervorgerufene Ionisierung zu klein zum Anstellen von genauen Beobachtungen. Die Geschwindigkeit schien etwas kleiner zu sein als bei der von Radium induzierten Aktivität; doch verdient das Ergebnis kein grosses Vertrauen. Es ist wahrscheinlich, dass eine grössere Höhlung im Erdboden besser definierte Ergebnisse liefern würde; doch war ich bisher nicht imstande, dies zu untersuchen.

1) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, 17, 1902.

Schlussfolgerungen.

1. Die Radioaktivität, welche ein in freier Luft exponierter negativ geladener Draht annimmt, ist (wenigstens wenn der Versuch unter denselben Bedingungen wie in Newhaven ausgeführt wird) hauptsächlich, wenn nicht gänzlich, auf Rechnung der induzierten Aktivität von Radium und Thorium zu setzen. Bei einer 3stündigen Exposition kommen 3—5 Proz. des gesamten Anfangseffektes auf Rechnung der Thoriumaktivität; das Verhältnis hängt offenbar von der grösseren oder geringeren Leichtigkeit ab, mit der die Emanationen aus dem Erdboden entweichen. Bei einer 12stündigen Exposition beträgt die Thoriumaktivität manchmal 15 Proz. des Gesamtwertes, und bei einem langen Drahte lässt sich ihre Abnahme mehrere Tage lang verfolgen. Es sieht so aus, als ob eine kleine Menge einer schneller vergehenden Aktivität ausserdem noch vorhanden wäre, doch reichen die Versuche nicht zur endgültigen Feststellung dieser Thatsache aus.

2. Die Radioaktivität von Regen und Schnee liegt wahrscheinlich an der durch Radium induzierten Aktivität; das Nichtvorhandensein des Thoriumeffektes liesse sich durch den Umstand erklären, dass die schnelle Abnahme der Thoriumemanation dieselbe daran verhindert, in nennenswerten Mengen die Höhe zu erreichen, in der sich Regentropfen bilden.

Sheffieldsches wissenschaftliches Institut der Yale-Universität, April 1904.

(Aus dem Englischen übersetzt von A. Gradenwitz.)

(Eingegangen 24. Mai 1904.)

Über die Ionisation verschiedener Gase und Dämpfe durch Poloniumstrahlen.

Von Cäcilia Böhm-Wendt.

J. J. Thomson spricht in seinem Werke „Conduction of electricity through Gases" bei der Ionisation verschiedener Gase[1]) auch über die Versuche von Rutherford und Mc. Clung[2]),

1) Thomson, S. 281, Ionisation in different gases.

2) Rutherford and Mc. Clung, Phil. Trans. A. excvi, S. 25, 1902.

die zu dem Behufe gemacht wurden, die Grösse der Ionisation (durch Uraniumoxyd) in verschiedenen Gasen bei vollkommener Absorption zu berechnen. Thomson sagt an dieser Stelle: „Es wäre sehr wünschenswert, dass Experimente dieser Art, wie sie Rutherford und Mc. Clung machten, mit möglichst vielen Arten von Strahlen angestellt würden."

Ich habe nun analoge Messungen mit Polonium (Radiotellur) vorgenommen und zwar diente mir zu meinen Versuchen ein Wismut-Stäbchen, auf welchem nach Marckwalds Verfahren circa $^1/_{10}$ mg Radiotellur niedergeschlagen war. Die Versuchsanordnung war hierbei folgende:

Das Poloniumstäbchen befand sich in einem Metallgefässe, das auf bekannte Spannungen geladen war, und wurde über ein Galvanometer zur Erde abgeleitet. Die schematische Darstellung gibt Figur 1.

Ich nahm getrennte Messungen des Stromes vor:

a) bei kleineren Spannungen, und zwar 200 bis 300 Volt; hierbei wurde dann der Sättigungsstrom S nach der Formel extrapoliert

$$\frac{i}{E} = A\sqrt{S - i};$$

b) bei hohen Spannungen, die durch Anwendung einer Influenzmaschine, verbunden mit einer Leydner Flasche, erreicht wurden. Bei hohen Spannungen konnte der Sättigungsstrom direkt gemessen werden; teilweise berechnete ich ihn gleichfalls durch Extrapolation.

Im Falle a benutzte ich zweierlei Metallgefässe: einen kleineren Cylinder (Durchmesser 1,6 cm), in welchem die Strahlung nur teilweise absorbiert wurde und einen grösseren (Durchmesser 10 cm), in dem die Absorption wohl nahezu als vollkommen angesehen werden konnte. Die Resultate im kleineren Gefässe giebt Tabelle 1.

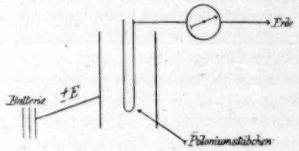
Tabelle 1.

Gas	Dichte	i_1*)	i_2	S_1 Einzelmessung.	S_1 Mittel	S_1 in % von S_2***)
Luft	1,00	1	1,4	4,26		
"	—	0,9	1,2	2,4	(3,09)	(7,2)
"	—	0,8	1,1	2,6		
Leuchtgas	0,48	3,9	4,1	4,29	4,29	10,9
Kohlendioxyd	1,52	7,5	7,7	7,9		
"	—	7,5	7,9	8,3	8,09	18,8
"	—	7,5	7,8	8,08		
Toluol**)	1,06	5,8	5,9	6	6	14,6
Chloroform	1,66	7	7,2	7,38		
"	—	7,1	7,1	7,19	7,28	16,9
Benzol	1,17	6,5	6,9	7,3		
"	—	6,4	12,1	7	7,15	16,5
Äther	1,90	11,5	12	12,7		
"	—	11,4	9	12,5	12,6	28
Schwefelkohlenstoff	1,64	8,8	9,1	9,4		
Schwefelkohlenstoff	—	8,8	9	9,17	9,28	21,2

*) i_1 und i_2 sind in mm gemessen bei den Spannungen 200, resp. 300 Volt, und zwar ist für das benützte Galvanometer 1 mm gleich $3,1 \times 10^{-10}$ Ampère.

**) Unter der Gasdichte ist für Toluol und die folgenden Substanzen die Dichte der Mischung aus der betreffenden Substanz mit Luft zu verstehen.

***) S_2 folgt in Tabelle 2.



Aus diesen Resultaten geht hervor, dass der Sättigungsstrom von der Gasdichte abhängig ist. Der Wert S_1 für Luft kann hier nicht als zuverlässig angesehen werden, weil die Werte für i_1 und i_2 zu klein waren, um Beobachtungsfehler auszuschliessen.

Die Messungen im grösseren Gefässe ergaben zunächst bei niederen Spannungen folgende Resultate:

Tabelle 2.

Gas	i_1	i_2	S_2	
Luft	31	35,8	42,7	
Leuchtgas	34,4	36,9	39,5	
Kohlendioxyd	25,3	31,3	43,1	
Schwefelkohlenstoff	25	31	43,8	
Benzol	29,9	35,3	43,3	
Toluol	30,2	34,7	41	
Chloroform	21,5	27,5	43	
Äther*)	16	21,9	50	—
Äther	13,6	19	50	Mittel 45
Äther	13	17,5	35	

*) Auf Äther werde ich noch später zurückkommen.

Wie man aus Tabelle 2 ersieht, zeigen sich hier nur geringe Unterschiede in den Werten von S_2 bei den verschiedenen Gasen und Dämpfen. Die Werte für den Sättigungsstrom bei hohen Spannungen zeigt

Tabelle 3.

Gas	E in Volt	i	S (extrapoliert)	S*) Mittel
Luft	2000—1500	34		
—	2000—1100	34		34
—	1100—700	33		
Leuchtgas	2000—1500	35,8		
—	2000—1000	35,2		35,5
—	1500—700	35		
—	1000—700	34		
Kohlendioxyd	2000—1500	33	34	34
—	1400—1000	32		
Äther	1500	29		
—	1000	27	31	33,5
—	800	25		
—	600	21,5	36	

*) Es zeigen sich jetzt kleinere Werte für S, weil das Polonium-Stäbchen schon weniger aktiv geworden ist, höchstwahrscheinlich durch das öftere Abwischen der an ihm kondensierten Dämpfe.

Alle die gefundenen Werte für den Sättigungsstrom bestätigen somit die Annahme Rutherfords und Thomsons, dass die Ionisation in verschiedenen Gasen unabhängig von der Gasart ist und dass alle Gase, wenn die ganze Strahlung absorbiert wird, den gleichen Wert des Sättigungsstromes geben.

Anmerkung.

Äther allein zeigte während der Untersuchungen ein ungewöhnliches Verhalten. Bei niederen Spannungen trat bei einer Reihe nacheinander gemachter Beobachtungen eine auffallende fortwährende Abnahme der Werte für i ein, bis letztere nach einiger Zeit endlich konstant blieben. Wenn man etwas frischen Äther in das Gefäss brachte, zeigte sich neuerdings eine Abnahme der Grössen i. Ausserdem erschienen für Spannungen zwischen 100 bis 200 Volt oft solche Werte, dass die aus ihnen extrapolierte Grösse S negativ, eventuell unendlich wird. Bei hohen Spannungen ergaben sich nur geringe Abnahmen von i und die Werte für S bleiben unterhalb des Wertes, der für S zu erwarten war. Die folgenden Tabellen bringen die Ergebnisse für Äther.

Tabelle 4.

t in Minuten	$E = 100$ V. i_1	$E = 200$ V. i_2
0	7	14
4	6,9	13,8
8	6,6	13,3
12	6,3	13,2
16	6,2	13,1
16—32	6,1	12,9

Tabelle 5.

t in Minuten	$E_1 = 100$ i_1	$E_2 = 200$ i_2	S
0	—	18,5	
6	—	17,5	
$7^3/_4$	—	17	
$8^1/_4$	9,8	—	39
$8^1/_2$	—	17	
$10^1/_2$	—	16	
$12^1/_2$	—	15	
$13^1/_2$	8,5	—	34,6
14	—	15	
17	—	15	
18	8,0	—	60

Die Spannung, welche nötig ist, um S zu erzielen, steigt demnach. Das ungewöhnliche Verhalten des Äthers lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass man annimmt, die anfangs gebildeten Ionen wirken als Kondensationskerne und nehmen durch längere Zeit an Masse zu, so dass sie weniger beweglich werden und diese kleinere Beweglichkeit scheint sich eben durch eine Abnahme der Stromstärke geltend zu machen.

Wien, II. physikal. Institut der Universität, Juni 1904.

(Eingegangen 14. Juni 1904.)

Über ein aus Rohpetroleum gewonnenes radioaktives Gas.

Von E. F. Burton.

Im Verlaufe ihrer Untersuchungen über die Radioaktivität der Atmosphäre haben Elster und Geitel[1]) gezeigt, dass der Erdboden und die die Oberflächenschichten der Erde darstellenden Felsmassen die Quelle einer Emanation oder eines Gases sind, welches allmählich in die Luft entweicht und daselbst Eigenschaften zeigt, welche denen der radioaktiven Emanationen des Thoriums und Radiums ähneln. In einer gemeinschaftlichen Arbeit von Prof. Mc. Lennan und mir[2]) über die Leitfähigkeit von in Behältern aus verschiedenen Metallen eingeschlossener Luft sind Beobachtungen angeführt, aus denen hervorgeht, dass Metalle in geringem Masse die Quelle einer ähnlichen Emanation sind. Dies Ergebnis ist unterdessen von Strutt[3]) bestätigt worden, welcher festgestellt hat, dass Luft, die man durch eine auf eine Temperatur gerade unterhalb der Rotglut erhitzte Glasröhre hindurchbläst, welche Kupferspäne enthält, eine drei- bis viermal grössere Leitfähigkeit annimmt, als der normale Wert beträgt. Strutt[3]) hat auch dargethan, dass man eine hochgradig radioaktive Emanation erhalten kann, wenn man Luft durch Quecksilber hindurchgehen lässt, welches bis auf ungefähr 300° erhitzt ist. Neuerdings hat dann Prof. J. J. Thomson[4]) das Vorhandensein eines radioaktiven Gases im Cambridger Leitungswasser und ebenso auch in dem Wasser einer Anzahl Quellen in verschiedenen Teilen Englands festgestellt. Ähnliche Ergebnisse sind von Himstedt[5]) in Freiburg und von Lord Blythswood und H. S. Allen[6]) mit den Bathschen Mineralwässern erzielt worden. Noch später hat Adams[7]) eine sorgfältige Untersuchung des radioaktiven Gases im Cambridger Leitungswasser ausgeführt, und seine Ergebnisse sind, ebenso wie die von Strutt über die Emanation des Quecksilbers, dazu angethan, den Beweis zu führen, dass die Akti-

1) Diese Zeitschr. **3**, 574, 1902; Denkschr. d. Kommission für luftelektr. Forschungen (München 1903).
2) Phil. Mag. Serie 5, Juni 1903, S. 699.
3) Phil Mag. Serie 6, Juli 1903, S. 113.
4) Proc. Camb. Phil. Soc. (12), **3**, 172, 1903.
5) Berichte der Naturf.-Ges. von Freiburg i. B. **12**, 101 1903.
6) Nature, Jan. 14, 1904, S. 247.
7) Phil. Mag. Serie 6, Nov. 1903, S. 563.

vität in allen diesen Fällen von der Anwesenheit einer Substanz herrührt, welche der Radiumemanation sehr ähnlich, wenn nicht gar mit ihr identisch ist.

In folgender Arbeit werden Versuche an einem hochgradig radioaktiven Gase beschrieben, welches ich aus Rohpetroleum gewonnen habe, und welches sowohl in Bezug auf die Geschwindigkeit, mit der seine Aktivität abnimmt, als auch in Bezug auf die Natur der von ihm hervorgerufenen Radioaktivität den von den ebenerwähnten Forschern untersuchten Emanationen sehr stark ähnelt.

Der Apparat. Das bei den Versuchen benutzte Petroleum wurde aus einer Herrn A. C. Edward in Petrolia, Ontario, gehörenden Quelle bezogen; ich bin genanntem Herrn aufrichtigen Dank für die vielen Ölproben schuldig, welche er mir im Laufe der Untersuchungen zur Verfügung gestellt hat. Das Petroleum aus diesem Orte wird direkt von dem in einer Tiefe von 465 Fuss unterhalb der Oberfläche liegenden Kalk entnommen. Möglicherweise entsteht dasselbe in diesen Felsgebilden; jedoch sind Gründe vorhanden, anzunehmen, dass das Öl seine Quelle in einer tieferen Schicht hat, und zwar sehr wahrscheinlich in der darunter liegenden Trentonformation. Das zu untersuchende Petroleum befand sich in einer grossen 3 Literflasche D (Fig. 1), welche in einem Wasserbade stand. Diese Flasche stand mit einer Wasserflasche E in Verbindung, welche teilweise mit konzentrierter Schwefelsäure angefüllt war, und ferner mit einer zweiten Flasche F, welche in Eis eingebettet war und dazu diente, alle Dämpfe, die von dem erwärmten Öle ausgesandt wurden, zum Kondensieren zu bringen. Die Röhre S war mit Phosphorpentoxyd gefüllt, und die Röhre H dicht mit Glaswolle verpackt. Das Gefäss A bestand aus dünnem galvanisiertem Eisen und war 62 cm lang und 25 cm im Durchmesser; es war mit einer Sucherelektrode C versehen, welche an einem mit einer Schutzröhre B versehenen Ebonitstift befestigt war. Der Stab C war mit dem einen Quadrantenpaare eines Quadrantelektrometers nach Dolezalek verbunden, dessen Empfindlichkeit derartig war, dass eine Potentialdifferenz von 1 Volt zwischen den Quadranten eine Ablenkung von 1100 mm auf einer in 1 m Entfernung befindlichen Skala ergab. Während der ganzen Dauer der Versuche wurde der Cylinder A vermittels einer Batterie kleiner Akkumulatoren auf einem Potential von 168 Volt erhalten und die Leitfähigkeit des darin befindlichen Gases durch Messung des Sättigungsstromes nach der Sucherelektrode bestimmt. Dieser Sättigungsstrom betrug, wenn der Cylinder A mit gewöhnlicher trockener Luft angefüllt war, ungefähr 16,5 Teilstriche der Skala pro Minute. Nachdem das Waser im Heizbade bis auf den Siedepunkt erwärmt worden war, liess man 15 Minuten lang Luft durch das Öl hindurchperlen und mit Hilfe einer Wasserpumpe in den Cylinder eintreten. Der Cylinder wurde hierauf von der Röhre H abgetrennt und hermetisch zugeschmolzen, worauf von Zeit zu Zeit Messungen über die Leitfähigkeit des darin enthaltenen Gases angestellt wurden. Die Dichte dieses Gases wurde in jedem einzelnen Falle bestimmt; sie betrug etwa 1,05, wenn man Luft als Einheit annimmt.

Eine radioaktive Emanation. Sobald die Luft, welche durch das Öl hindurchpassiert war, in den Cylinder eingeführt worden war, stellte man fest, dass dieselbe eine anfängliche Leitfähigkeit besass, welche weit grösser als die normaler Luft war. Ihre Leitfähigkeit nahm ständig zu, und zwar setzte sich diese Zunahme, nachdem der Cylinder verschlossen worden war, ungefähr 3 Stunden lang fort; hierauf erreichte sie einen Maximalwert und nahm dann wieder langsam in fast geometrischer Progression mit der Zeit ab. Frische Luft, welche durch verschiedene Petroleumproben unter genau gleichen Bedingungen in den Cylinder eingetreten war, besass, wie man feststellen konnte, verschiedene Anfangswerte der Leitfähigkeit; aber in jedem Falle nahm die Leitfähigkeit der eingeschlossenen Luft in ungefähr 3 Stunden kontinuierlich bis auf ein Maximum zu, welches 40 Proz. höher war als der Anfangswert. Hierauf nahm sie nach einem Exponentialgesetz ab und fiel stets in ungefähr 3,125 Tagen auf ungefähr die Hälfte des Wertes. Eine typische Beobachtungsreihe über die Leitfähigkeit von Luft, welche durch eine der Ölproben hindurchpassiert war, ist in Tabelle I angegeben, wobei die Zeit von dem Augenblick an gerechnet worden ist, in dem der Cylinder geschlossen wurde.

Tabelle I.

Zeit		Stromstärke Willkürliche Skala	Zeit		Stromstärke Willkürliche Skala
Stund.	Min.		Stund.	Min.	
—	10	92	27		92
—	30	95,6	41	30	83,5
1	4	103	50		77,8
1	35	111,7	67		71
2	8	116,5	73	30	67,7
2	43	119,7	95		60,3
9	30	111,6	116	30	55,5
20	—	101	128		50,8
23		95,7	138	30	48,6

Diese Ergebnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt; die Ordinaten der Kurve stellen die Leitfähigkeit des Gases und die Abszissen die Zeiten in Stunden dar.

Wie bei Prof. Thomsons Versuchen mit Cambridger Leitungswasser und wie bei den

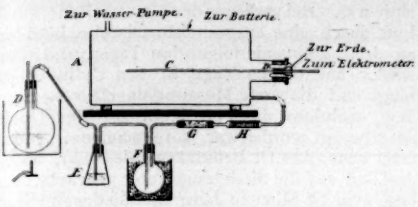


Fig. 1.

Struttschen Quecksilberversuchen führen alle beobachteten Erscheinungen zu der Schlussfolgerung hin, dass Luft beim Durchgange durch Petroleum sich mit einem radioaktiven Gase oder Emanation vermischt. Der erste Teil der Kurve, welcher zu dem Maximum hinaufführt, entspricht genau dem der Kurve, welche von Rutherford[1]) für die Radiumemanation gegeben worden ist, und das gleiche ist mit der Kurve der Fall, welche Strutt für das radioaktive Gas angiebt, das er beim Durchtreiben von Luft durch Quecksilber erhalten hat; er lässt sich daher auch in derselben Weise erklären. Der Wert der Leitfähigkeit unmittelbar nach dem Zuschmelzen des Cylinders giebt ein Mass für die Ionisierung, die von der Emanation selbst herrührt. Nach der Zerfallstheorie erzeugt, wie dies Rutherford angiebt, die Emanation jedoch durch ihren Zerfall fortdauernd die Materie, welche die induzierte Radioaktivität hervorruft und das durch letzteres Material noch hinzukommende Ionisierungsvermögen neutralisiert eine Zeitlang mehr als vollständig die Abnahme, welche von dem Zerfall der Emanation herrührt. Auf diese Weise nimmt die Leitfähigkeit von der Luft, welche mit dieser Emanation kurz vorher geladen worden ist, allmählich bis auf einen Maximalzustand zu, welcher dann erreicht ist, wenn der Verlust an Ionisierungskraft infolge des Zerfallens der Emanation gerade durch den Gewinn ausgeglichen wird, welcher der bei diesem Zerfall hervorgerufenen induzierten Radioaktivität zuzuschreiben ist.

Von dieser Zeit an giebt die angegebene Veränderungsgeschwindigkeit die Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation an. Das Gesetz, welchem die Zerfallsgeschwindigkeit der Radiumemanation folgt, lässt sich durch die Gleichung ausdrücken

$$\mathcal{J}_t = \mathcal{J}_o\, e^{-\lambda t},$$

wobei $\mathcal{J}_o$ der Wert der Leitfähigkeit zu irgendeinem gegebenen Zeitpunkte, $\mathcal{J}_t$ derselbe Wert nach Verlauf von t Sekunden, e die Basis der natürlichen Logarithmen und λ eine Konstante ist. Durch Benutzung dieser Gleichung liessen sich die Werte von $1/\lambda$ für eine Anzahl der oben gegebenen Ablesungspaare bestimmen, und die Ergebnisse sind in Spalte I von Tabelle II zusammengefasst. Diese Werte von $1/\lambda$, welche einen Mittelwert von 557000 ergeben, zeigen eine auffällige Zunahme mit der Zeit und weisen daher darauf hin, dass die Zerfallsgeschwindigkeit geringer ist, als dem obenangegebenen Gesetze entsprechen würde. Diese Abweichung vom Zerfallsgesetze liegt wahrscheinlich an einer geringen Spur einer radioaktiven Substanz im Gase, welche beständiger ist als die Emanation, und von der weiterhin die Rede sein wird.

Tabelle II.

Spalte I — Burton			Spalte II — Strutt			Spalte III — Adams		
Zeit in Stunden	Stromstärke: Willkürlicher Massstab	$\frac{1}{\lambda}$	Zeit in Stunden	Stromstärke: Willkürlicher Massstab	$\frac{1}{\lambda}$	Zeit in Stunden	Stromstärke: Willkürlicher Massstab	$\frac{1}{\lambda}$
0	119,7		0	140		0	188	
		360000			379000			366000
17	101		18	118		16,7	160	
		414000			389000			401000
47	77,8		42	94,5		40,4	129	
		669000			472000			495000
64	71		66	78,7		64,8	108	
		617000			504000			381000
92	60,3		90	66,3		88,9	86	
		726000			371000			372000
135,6	48,6		140,5	40,6		138,6	53	
								573000
						160,8	46	
	$\frac{1}{\lambda} = 557000$			$\frac{1}{\lambda} = 423000$			$\frac{1}{\lambda} = 425000$	
Halber Wert in 3,125 Tagen			Halber Wert in 3,18 Tagen			Halber Wert in 3 Tagen		

1) Phil Mag. Serie 5, April 1903, S. 445.

In Spalte 2 von Tabelle II ist eine Reihe der Struttschen Ablesungen für die Ionisierung gegeben, welche von dem radioaktiven Gase in Quecksilber herrührt, während Spalte 3 die von Adams mit der aktiven Emanation des Cambridger Leitungswassers erzielten Werte enthält. Die berechneten Werte von $1/\lambda$ sind in beiden Fällen angegeben, zeigen jedoch nicht den an den Zahlen in Spalte 1 zu bemerkenden Zuwachs. Die Mittelwerte der drei Reihen von Werten von $1/\lambda$, die in Tabelle 2 angeführt sind, sind zusammen mit den Mittelwerten derselben Konstante, die von Frau Curie[1]) und von Rutherford[2]) für den Zerfall der Radiumemanation erzielt worden sind, sowie auch mit dem nach den Himstedtschen Ergebnissen für das radioaktive Gas im Wasser berechneten Mittelwerte in Tabelle III zusammen-

Forscher	Emanationsquelle	Wert von $\frac{1}{\lambda}$
Mme. Curie	Radium	497,000
Rutherford	Radium	463,000
Strutt	Quecksilber	423,000
Adams	Leitungswasser	425,000
Himstedt	Wasser	491,000
Burton	Petroleum	557,000

gestellt. Die einzelnen Werte zeigen eine sehr nahe Übereinstimmung und führen zu dem Schlusse, dass die aktiven Gase von Petroleum, Quellwasser und Quecksilber sehr wahrscheinlich mit der Radiumemanation identisch sind.

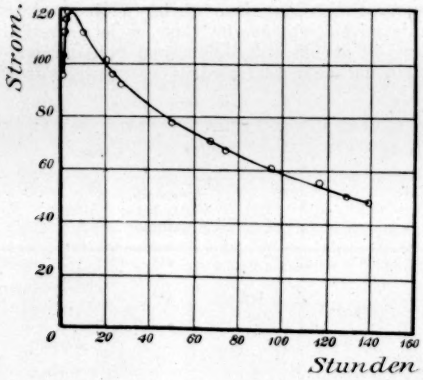


Fig. 2.

Bei seinen Versuchen mit Cambridger Leitungswasser fand Prof. J. J. Thomson, dass, wenn das Wasser einmal gut ausgekocht worden war, das bei darauffolgendem Wiederaufkochen ausgetriebene Gas nicht merklich radioaktiv war. Bei vorliegender Untersuchung wurde Luft durch eine ausgesuchte Ölprobe hindurch an drei aufeinanderfolgenden Tagen und dann wieder am dritten Tage in den Cylinder gesaugt und die erste Messung ungefähr 24 Stunden, nachdem das Petroleum aus der Quelle ausgepumpt worden war, vorgenommen. Jedesmal, wenn das Öl benutzt worden war, wurde das Bad auf die Siedetemperatur gebracht, und liess man 15 Minuten lang Luft hindurchperlen; hierauf wurden die Beobachtungen über die Leitfähigkeit der Luft in dem Cylinder begonnen und in Zwischenräumen ungefähr 20 Stunden lang fortgesetzt.

Die in Tabelle 4 wiedergegebenen und durch die Kurven in Fig. 3 veranschaulichten Ergebnisse zeigen, dass die Aktivität, welche frische

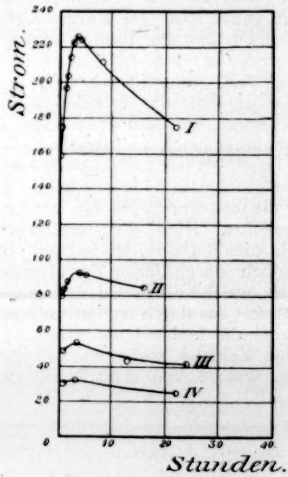


Fig. 3.

Luft beim Durchsaugen durch das Öl annimmt, von Tag zu Tag allmählich abnahm. Die den einzelnen Versuchen entsprechenden Kurven zeigen dasselbe Verhalten wie in Fig. 2. In jedem Falle nahm die Leitfähigkeit bis auf ein Maximum in ungefähr 3 Stunden zu und hierauf allmählich ab. Die Maximalströme bei den vier Versuchen betragen bezw. das 13,9-, 5,6-, 3,2- und 1,9fache der Leitfähigkeit gewöhnlicher Luft, woraus hervorgeht, dass das Öl am Ende einer Woche immer noch in beträchtlichem Masse die Fähigkeit besass, der durchgesaugten Luft Radioaktivität zu verleihen. Die Versuche, welche ich mit einer Ölprobe anstellte, die bei Vorversuchen benutzt und in einem festverkorkten Glasgefäss mehr als einen Monat beiseite gestellt worden war, ergaben Werte, welche mit denen in Kurve 4, Fig. 3,

1) Thèse, prés. à la Faculté des Sciences de Paris, 1903.
2) Phil. Mag. Serie 5, April 1903, S. 445.

Tabelle IV.

Kurve I			Kurve II			Kurve III			Kurve IV		
Zeit		Strom: Willkürliche Einheiten	Zeit		Strom: Willkürl. Einheiten	Zeit		Strom: Willkürl. Einheiten	Zeit		Strom: Willkürl. Einheiten
Stdn.	Min.		Stdn.	Min.		Stdn.	Min.		Stdn.	Min.	
	10	158,7		30	80		40	49		35	29,8
	30	174,2	1		83,4	3	10	53		55	30,3
1	5	196,7	1	30	87,2	13		43	3		31,6
1	30	203,7	3	40	92,6	24		41,5	22		25,2
1	50	214,2	5		92						
2	30	222,5	15		84,3						
3	30	226									
4		224,2									
8	15	211,1									
22		176									

dargestellten fast identisch sind; die in diesem Falle verliehene Maximalleitfähigkeit belief sich auf das 1,6-fache der von gewöhnlicher Luft. Nach diesen Ergebnissen möchte es scheinen, als ob in Rohpetroleum eine aktive Substanz vorhanden wäre, welche andauernder als die Radiumemanation und vielleicht nichts anderes als eine winzige Menge von Radium selbst ist. In diesem Falle dürfte die durch das Öl hindurchgesaugte Luft möglicherweise in den Cylinder eine kleine Spur dieser Substanz mitführen. Ein solches Verhalten würde die Abweichung vom Zerfallgesetz $J_t = J_0 e^{-\lambda t}$ erklären, welche die zunehmenden Werte von $1/\lambda$ in Spalte 1 von Tabelle II zeigen.

Induzierte Radioaktivität. Jedesmal, wenn das die Emanation enthaltende Gas aus dem Cylinder herausgeblasen wurde, fand man, dass die Leitfähigkeit der gewöhnlichen Luft, die man aus dem Zimmer hineinliess, noch immer sehr bedeutend war. Wiederholte Versuche zeigten, dass die anfängliche Leitfähigkeit dieser frischen Luft ungefähr 35 Proz. derjenigen des verdrängten Gases betrug; in jedem Falle fiel diese jedoch schnell ab, und nach ungefähr 2 Stunden erreichte die Leitfähigkeit den Normalwert 16,5. Beim Austreiben der Emanation wurde ein Luftstrom 5 Minuten lang vermittels einer kleinen Fusspumpe fortdauernd durch den Cylinder geblasen, und hierauf wurde der Behälter wieder zugeschmolzen.

Sodann wurden in kurzen Zwischenräumen Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt und in Tabelle V sind die Ergebnisse eines dieser Versuche angegeben, wobei die Zeit vom Verschliessen des Cylinders an gerechnet worden ist. In diesem besonderen Falle wurde der Cylinder, während er noch mit der die Emanation enthaltenden Luft angefüllt war, 22 Stunden lang auf einem negativen Potential von 168 Volt erhalten, und während dieser Zeit nahm die Leitfähigkeit von ihrem Anfangswerte 158,7 bis auf einen Maximalwert 226 zu und fiel hierauf, bevor das Austreiben vorgenommen wurde, bis auf 176,3.

Zeit in Minuten	Strom: Willkürliche Einheit
5	73,8
15	58,2
25	50,6
35	47,2
46	41
56	35,6
65	35,4
75	32
91	26
200	16,7

Die in Fig. 4 gegebene Kurve, bei der die Ordinaten die Stromstärken und die Abszissen

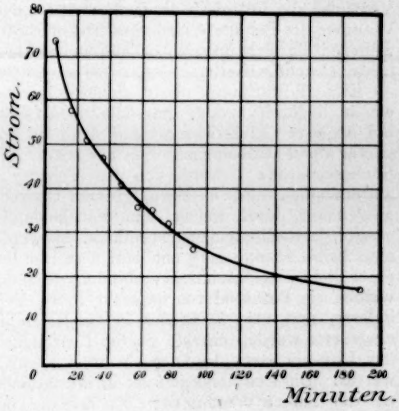


Fig. 4.

die Zeiten darstellen, veranschaulicht die Ergebnisse aus dieser Tabelle. Aus dieser Kurve ist zu ersehen, dass die Leitfähigkeit mit der Zeit in geometrischer Progression abnimmt und in ungefähr 35 Minuten auf die Hälfte des Wertes sinkt. Diese Erscheinung ist genau analog zu derjenigen, welche andere Beobachter beim Arbeiten mit den radioaktiven Emanationen von Thorium und Radium wahrgenommen haben

und welche mit der Annahme erklärt worden ist, dass diese Emanationen nur eine vorübergehende Existenz besitzen und allmählich in eine neue Substanz sich umwandeln, welche eine bestimmte Zerfallsgeschwindigkeit besitzt und die Ursache der sogenannten induzierten oder erregten Radioaktivität darstellt. Bei dieser Anschauungsweise ist es klar, dass nach obigen Beobachtungen die aktive Emanation von Petroleum auch die Substanz hervorbringt, auf deren Rechnung die induzierte Radioaktivität kommt und dass die Anwesenheit dieser Substanz im Cylinder die Ursache der hohen Leitfähigkeit der frischen Luft darstellt, welche an die Stelle der ausgeblasenen tritt.

Ein Versuch, welcher ähnliche Ergebnisse geliefert hat, wurde unter denselben Bedingungen, wie eben beschrieben, ausgeführt, nur dass der Cylinder 22 Stunden lang auf einem positiven Potential von 168 Volt erhalten wurde, bevor die Emanation ausgetrieben wurde. Hieraus würde sich ergeben, dass die Substanz, auf deren Rechnung die induzierte Radioaktivität kommt, in beiden Fällen, in denen die Luft ausgetrieben wurde, im Cylinder zurückblieb, und da bekanntlich negativ geladene Leiter bei Anwesenheit von radioaktiven Emanationen stärker aktiv werden als positiv geladene, so ist es sehr wahrscheinlich, dass bei dem ersten Versuche die induzierte Radioaktivität an den Wänden des Behälters niedergeschlagen wurde, während sie sich im zweiten Falle an der Elektrode *C* konzentrierte.

Eine Bestätigung dieser Schlussfolgerung wurde dadurch erzielt, dass ich einen Leiter bei negativer Elektrisierung und dann bei positiver der Petroleumemanation aussetzte. Die Sucherelektrode *C* wurde von dem Cylinder *A* abgenommen und in einem grossen Glasrohr aufgehängt, durch welches man Luft hindurchsaugte, die Radiumemanation enthielt. Sie wurde eine halbe Stunde lang mit dem negativen Pol einer Elektrisiermaschine in Verbindung gehalten, welche ein Potential von ungefähr 10000 Volt lieferte, und als sie wieder in das Reservoir eingesetzt wurde, erhöhte sie die Leitfähigkeit der Luft auf etwa das Dreifache ihres Normalwertes. Die Leitfähigkeit sank in diesem Falle auf den halben Wert in derselben Zeit wie vorher. Wenn die Sucherelektrode bei positiver Elektrisierung von 10000 Volt während derselben Zeit in dem die Emanation enthaltenden Luftstrom aufgehängt wurde, nahm sie keine nennenswerte Radioaktivität an.

Es ist von Frau Curie, Herrn Rutherford und anderen dargetan worden, dass die von der Radiumemanation induzierte Radioaktivität in ungefähr 30 Minuten auf etwa die Hälfte ihres Wertes sinkt, und Adams hat festgestellt, dass die durch das Gas des Cambridger Leitungswassers induzierte Radioaktivität in ungefähr 35 Minuten auf den halben Wert fällt. Diese Werte sind so gut wie die in vorliegender Untersuchung bestimmten und bestätigen die bereits gezogene Schlussfolgerung, dass das aktive Gas von Rohpetroleum sehr wahrscheinlich mit der Radiumemanation identisch ist.

Schlussfolgerungen. Wenn wir die in vorliegender Arbeit angeführten Ergebnisse zusammenfassen wollen, so erhalten wir folgendes:

1. Frisches Rohpetroleum enthält, wie der Versuch lehrt, ein stark radioaktives Gas, welches seiner Zerfallsgeschwindigkeit nach und auch, was die Zerfallsgeschwindigkeit der durch dasselbe hervorgerufenen induzierten Radioaktivität anbelangt, der Emanation von Radium, sowie den von einzelnen Forschern aus Quecksilber und aus gewissen frisch aus der Erde entnommenen Wässern gewonnenen Emanationen ähnelt.

2. Dieses radioaktive Gas zerfällt annähernd nach einem Potentialgesetz und sinkt in 3,125 Tagen auf die Hälfte des Wertes.

3. Es erzeugt eine induzierte Radioaktivität, deren Zerfallsgeschwindigkeit derartig ist, dass sie in ungefähr 35 Minuten auf den halben Wert sinkt.

4. Es sieht so aus, als ob in Rohpetroleum kleine Spuren von einer radioaktiven Substanz enthalten wären, welche beständiger als Radiumemanation ist.

In einer während der Elster und Geitelschen Versuche[1]) veröffentlichten Arbeit wird auf eine kürzliche Untersuchung Himstedts über die Radioaktivität des Petroleums Bezug genommen, bis heute habe ich jedoch diese Mitteilung noch nicht erhalten, so dass ein Vergleich der Ergebnisse unmöglich ist.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Professor J. C. Mc. Lennan für seine Anregung zu vorliegender Untersuchung, sowie für seine jederzeit freundlichst gewährte wertvolle Unterstützung durch Rat und Tat meinen Dank aussprechen. Auch meiner Dankbarkeit Herrn L. Gilchrist und Herrn S. Dushman gegenüber für freundliche Mitwirkung bei einem Teile der Beobachtungen möchte ich hier Ausdruck geben.

Physikalisches Laboratorium der Universität Toronto, 30. März 1904.

1) Archives des Sciences Phys. et Nat. (4) **17**, 5—22, 1904.

(Aus dem Englischen übersetzt von A. Gradenwitz.)

(Eingegangen 28. Mai 1904.)

Eine neue Radiation oder eine neue Emanation.

(Zweite Mitteilung.)

Von J. J. Taudin Chabot.

Die von der selenfreien Rückseite der Schieferplatte, über welche nur die Drahtwindungen[1]) hinweggehen, erzielte Bildwirkung — vgl. die Figur mit der rautenförmigen Silhouette zur ersten Mitteilung[2]), — veranlasste mich zu untersuchen, ob der die Selenzelle passierende schwache Gleichstrom — 110 Mikroampère — an sich den Effekt verursachen könne: zu dem Zwecke einem mit der Zelle in Serie geschalteten Platindraht während 198 Stunden exponierte Bromsilbergelatineschichte zeigten jedoch nicht die mindeste Bildspur.

Bei der geringen elektrischen Lichtfähigkeit des Selens musste nahezu die volle Klemmenspannung der Stromquelle — 6 Volt — noch an den parallel gewickelten beiden Drähten, zwischen welchen das Selen eingebettet ist, bestehen, demnach weiter sich fragen liess, ob etwa am negativen der beiden Drähte die Konzentration irgendeiner Emanation stattfinde, welche während der relativ langen Expositionsdauer ihrerseits — sekundär sodann — die Bromsilbergelatine affiziere. Zur Prüfung der Frage vorgenommene Versuche in verschiedenen Zusammenstellungen antworteten aber verneinend.

Eine Ionisierung der atmosphärischen Luft durch die stromführende Selenzelle findet, nach brieflicher Mitteilung von Herrn Professor Geitel, nicht statt, weder wenn die Zelle verdunkelt ist, noch wenn sie im Hellen lagert.

Ging die Affizierung der Bromsilbergelatine vielleicht einher mit elektrolytischen Prozessen an der stromführenden Zelle, indem das Selenpräparat einige Eigenschaften eines Leiters zweiter Klasse besässe? Hierüber Aufschluss zu erhalten, versuchte ich zunächst den Nachweis eines Polarisationsstromes von demselben, wenn unbelichtet, als es zuvor an 6 Volt gelegt war: das Spiegelgalvanometer zeigte eine schnell zurückgehende Ablenkung von fast 1 Skalenteil nach der einen, — bei vorangehender umgekehrter Ladung nach der anderen Seite, Verlängerung der Ladezeit um Intervalle von 5 zu 5 Minuten brachte hierin keine Veränderung, während ein vorüberstreichender Luftstrom von der Temperatur der Umgebung den Abfall des beobachteten Ausschlags am Galvanometer beschleunigte, bezw. einen Ausschlag überhaupt kaum mehr zustande kommen liess. So schien der Entladungsstrom nicht elektrolytischer, sondern thermoelektrischer Natur zu sein: an den Übergangsstellen zwischen dem Selen und dem Platin oder Platiniridium entwickelt sich, je nach der Richtung des Ladestromes abwechselnd, Peltiersche positive und negative Wärme; bis diese Intensitätsdifferenzen sich ausgeglichen, resultiert ein thermoelektrischer Strom.

Als alleiniges positives Ergebnis stellte sich heraus, dass bei sehr langer Exposition — bis 1008 Stunden — die Plakette schon der nicht stromführenden Selenzelle die Bromsilbergelatine, sei es schwach, zu affizieren vermochte: an der selentragenden Seite zeichneten sich wiederum Silhouetten zwischengelegter Abschnitte schwarzen Papiers, sowie den Drahtwindungen entsprechende Querstreifen auf die empfindliche Schicht; ein Effekt an der selenfreien Rückseite ohne Strom ist, sollte er bestehen, jedenfalls so wenig intensiv, dass Expositionen bis 1008 Stunden den Nachweis nicht sicher zu erbringen gestatten. Eine gleichlange der empfindlichen Schicht aufgelegte anderweitige Schieferplatte affizierte die Bromsilbergelatine nicht.

Alles zusammengefasst ergiebt sich folgendes:

Das verwendete Selenpräparat besitzt in geringem Grade diejenige Radioaktivität, welche sich durch Affizieren einer Bromsilbergelatineschicht bekundet, und in erheblich stärkerem Masse, wenn ein elektrischer Strom dasselbe passiert; die Wirkung wird durch Papier sehr merklich aufgehalten.

Sollten wir hier eine reziproke Äusserung der Lichtempfindlichkeit des Selens als Leiter vor uns haben, eine Emission, so liesse sich diese in Parallele stellen zur Absorption des Selens, welche, wenn $\lambda = 0{,}7\ \mu$[1]), seine elektrische Leitfähigkeit maximal beeinflusst.

Rotterdam, 23. Mai 1904.

1) Pfund, Phil. Mag. [6] **7**, 26, 1904.

(Eingegangen 24. Mai 1904.)

1) Aus Platin oder Platin-Iridium.

2) Diese Zeitschr. **5**, 103, 1904. Text zur Figur vgl. diese Zeitschr. **5**, 168, 1904.

Über ein die Linien- und Bandenspektren, sowie die Erscheinungen der Radioaktivität veranschaulichendes dynamisches System.[1])

Von H. Nagaoka.

Seit der Entdeckung der Regelmässigkeit der Spektrallinien ist die Kinetik eines materiellen Systems, welches Spektralschwingungen hervorruft (wie diese durch die Formeln von Balmer, Kayser und Runge oder Rydberg ausgedrückt ist) von verschiedenen Physikern zum Gegenstand ihrer Erörterungen gemacht worden. Anstatt ein System zu suchen, dessen Schwing-

1) Referat nach Report of Tokyo Physico-Mathematical Society, Dezember 1903.

ungsform sich mit den bei Spektrallinien beobachteten in völlige Übereinstimmung bringen liesse, möchte ich ein einfaches System erörtern, dessen kleine Schwingungen qualitativ mit den regelmässig in den Linien- und Bandenspektren verschiedener Elemente beobachteten übereinstimmen, und durch das sich der Einfluss eines Magnetfeldes auf die beiden Arten von Spektren leicht erklären lässt.

Das System besteht aus einer Anzahl Teilchen von gleicher Masse, welche in einem Kreise in gleichen Winkelintervallen angebracht sind und einander mit Kräften abstossen, welche umgekehrt zum Quadrat ihrer Entfernung proportional sind; im Mittelpunkt des Kreises bringe man ein Teilchen von grosser Masse an, welches den Ring nach demselben Kraftgesetz anzieht. Wenn die sich abstossenden Teilchen in ungefähr gleicher Geschwindigkeit um das Attraktionscentrum rotieren, so wird das System im allgemeinen für kleine Störungen stabil bleiben, vorausgesetzt, dass die Anziehungskraft gross genug ist. Die Stabilität lässt sich leicht beweisen, wenn man die von Jacobi[1]) angegebene Methode befolgt. Das System weicht von dem von Maxwell[2]) betrachteten Saturnianischen System insofern ab, als es an Stelle von sich anziehenden Satelliten Teilchen besitzt, die sich abstossen. Der gegenwärtige Fall lässt sich offenbar verwirklichen, wenn wir diese Satelliten durch negative Elektronen und das anziehende Centrum durch ein positiv geladenes Teilchen ersetzen, sofern man der magnetischen Kraft nicht Rechnung trägt. Die Untersuchungen über Kathodenstrahlen und Radioaktivität haben gezeigt, dass sich ein solches System als ein ideales Atom denken lässt. Man darf jedoch nicht annehmen, dass das System elektrisch neutral ist, wie dies auf den ersten Blick erscheinen mag, und zwar sind hierfür folgende Gründe massgebend[3]):

Neuere Untersuchungen zeigen, dass ein chemisches Atom mit Elektronen verbunden ist, welche in dem leichtesten Element sich auf mehrere Hunderte belaufen, während ihre Anzahl in schweren Atomen hunderttausend erreichen kann. Ausserdem haben wir Grund, anzunehmen, dass diese Elektronen trotz ihrer grossen Anzahl nicht gedrängt angeordnet sind. Bei der Erörterung eines hypothetischen Atoms können wir mit Vorteil annehmen, dass die mittlere positive Ladung ein neutrales System mit allen negativen Elektronen bildet, dass aber nur ein kleiner Bruchteil derselben sich in dem Ringe befindet, dessen Schwingung den Gegenstand der Untersuchung bildet. Der übrige Teil der negativen Elektronen kann isolierte Bahnen beschreiben oder auch andere regelmässige Systeme bilden. Die Richtigkeit dieser Hypothese wird dadurch erwiesen, dass die Spektrallinien der meisten Elemente nicht durchweg ein regelmässiges Gesetz befolgen, dass vielmehr eine grosse Anzahl charakteristischer Linien sich ihrer Lage nach nicht durch eine einfache Formel ausdrücken lassen. Die komplexe Struktur der Spektrallinien dürfte eine einfache Erklärung durch die von verstreuten Elektronen herrührenden Störungen finden. Diese Betrachtungen deuten darauf hin, dass die centrale Ladung im Vergleich zu der des Ringes gross sein muss, wenn man dem wirklichen Zustande eines Atomes nahekommen will. Wir wollen in Zukunft unsere Aufmerksamkeit auf die Bewegung des Ringes und das Centralteilchen beschränken und die übrigen Elektronen ausserhalb des Bereiches unserer Untersuchungen lassen.

Die kleine Schwingung des Ringes ruft Verschiebungen hervor, welche senkrecht zu der Ringebene stehen und auch Kondensationen und Verdünnungen in der Anordnung der Ringteilchen hervorrufen. Wenn die Zahl der Ringteilchen v beträgt und m die Masse eines jeden Teilchens (mit der Ladung e) ist, so ist die Abstossung zwischen zwei Teilchen (1) und (2) $= \frac{e^2}{r^2_{12}}$, wo r_{12} die Entfernung zwischen beiden ist, während die Anziehung zwischen der Centralmasse (mit der Ladung E) und einem Teilchen $= -\frac{eE}{r^2}$ ist. Wir wollen den Radius des unverrückten Ringes mit a bezeichnen; die Lage der Teilchen (1) und (2), welche im Mittelpunkt einen Winkel 2Θ umspannen, möge durch die Koordinaten r, φ, z zur Zeit t gegeben sein durch

$$r_1 = a(1+\varrho_1) \qquad r_2 = a(1+\varrho_2)$$
$$\varphi_1 = s + \omega t + \sigma_1 \qquad \varphi_2 = s + \omega t + \sigma_2 + 2\Theta$$
$$z_1 = a\zeta_1 \qquad z_2 = a\zeta_2 .$$

Die radialen und Winkelverrückungen sind bez. durch ϱ und σ gegeben, die Transversalverschiebung durch σ und die durchschnittliche Winkelgeschwindigkeit um den Mittelpunkt durch ω; s giebt den Polarwinkel des Teilchens (1) bei $t=0$ an. Der Ausdruck für den reziproken Wert von r_{12}, welcher in dem Ausdruck für das Potential V vorkommt, ist gegeben durch

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{2a\sin\Theta}\left\{1 - \frac{\varrho_1+\varrho_2+\varrho_1\varrho_2}{2} + \frac{3}{8}(\varrho_1+\varrho_2)^2 - \frac{(\varrho_2-\varrho_1)^2}{8\sin^2\Theta} - \frac{(\zeta_2-\zeta_1)^2}{8\sin^2\Theta}\right\} \times \left\{1 - \frac{\sigma_2-\sigma_1}{2}\cot\Theta + \frac{(\sigma_2-\sigma_1)^2}{8} + \frac{(\sigma_2-\sigma_1)^2}{4}\cot^2\Theta\right\}.$$

1) Jacobi, Vorlesungen über Dynamik, Werke, Supplementband S. 29.

2) Maxwell, Collected Papers, I, S. 288.

3) Herr G. A. Achott hat in Nature, 10. März 1904, bemerkt, dass das von mir betrachtete System labil wäre. Dies beruht offenbar auf der vorgefassten Meinung, dass das System elektrisch neutral sein muss, während dies aller Wahrscheinlichkeit nach nicht der Fall ist.

Wenn wir annehmen, dass die Verrückungen periodisch und durch

$$\varrho_1 = A\cos(nt+\alpha) \qquad \varrho_2 = A\cos(nt+2h\Theta+\alpha)$$
$$\sigma_1 = B\sin(nt+\alpha) \qquad \sigma_2 = B\sin(nt+2h\Theta+\alpha)$$
$$\xi_1 = C\cos(n't+\gamma) \qquad \xi_2 = C\cos(n't+2h\Theta+\gamma)$$

gegeben sind, wo $h = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots\ldots$, und wenn wir setzen

$$L = \Sigma\left(\frac{1}{2}\frac{\sin^2 h\Theta\cos^2\Theta}{\sin^3\Theta} - \frac{\cos^2 h\Theta}{\sin\Theta}\right)$$
$$M = \Sigma\frac{\sin^2 h\Theta\cos\Theta}{4\sin^2\Theta}$$
$$N = \Sigma\left(\frac{\sin^2 h\Theta\cos^2\Theta}{\sin^3\Theta} + \frac{1}{2}\frac{\sin^2 h\Theta}{\sin\Theta}\right)$$
$$\mathcal{J} = \Sigma\frac{\sin^2 h\Theta}{2\sin^3\Theta}$$
$$K = \Sigma\frac{1}{2\sin\Theta}$$

wo die Summierung sich auf die verschiedenen Werte von Θ erstreckt (gegeben durch $\Theta = \frac{x\pi}{v}$, wo x eine ganze Zahl ist, die kleiner ist als $\frac{v}{2}$); wir finden durch Anwendung der Laggrangeschen Bewegungsgleichungen

$$\frac{d^2\varrho}{dt^2} - \omega^2 - \omega^2\varrho - 2\omega\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{eE}{ma^3} + \frac{2eE}{ma^3}\varrho - \frac{e^2}{2ma^3}(K + (LA - MB)\cos u)$$

$$\frac{d^2\sigma}{dt^2} + 2\omega\frac{d\varrho}{dt} = -\frac{e^2}{2ma^3}(MA + NB)\sin u$$

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = -\frac{eE\zeta}{ma^3} + \frac{e^2}{2ma^3}\mathcal{J}\cos u'$$

wo

$$u = nt + \alpha, \qquad u' = n't + \gamma.$$

Bandenspektrum. Wenn wir der Kürze wegen $S = \frac{eE}{ma^3}$, $\mu = \frac{e^2}{2ma^3}$ schreiben, so giebt die letzte dieser Gleichungen die Frequenz der Transversalschwingung

$$n' = \sqrt{S - \mu\mathcal{J}}.$$

an. Wenn wir $\mathcal{J}$ als Potenzreihe von h^2 ausdrücken, so ist

$$n' = \omega'_0 - a_1h^2 + b_1h^4 - + \ldots\ldots \qquad (h = 1, 2, 3, \ldots\ldots)$$

Wenn wir die Frequenzlinien als Funktion von h eintragen, so finden wir die Anhäufung von Linien, wenn der Wert von h klein und wenn er gross ist. Im allgemeinen ist der Koeffizient $aj > 0$, so dass für zunehmende Werte von h die Frequenz abnimmt und der Zwischenraum zwischen den Linien breiter wird. Die Linienverteilung ähnelt der eines Bandenspektrums, wenn man von Violett nach dem Rot geht. Wenn man den Konvergenzpunkt der Linien für grosse Werte von h als Anfangspunkt nimmt, so ist es am einfachsten, die Linien von diesem Punkte an zu zählen, von dem ich annehme, dass er $h = h_0$ entspricht. Wenn man dann setzt:

$$h = h_0 - h'$$

und sich erinnert, dass für $h = h_0$, $\frac{dn'}{dh} = 0$, so ist

$$n' = \omega' + a'h'^2 + b'h'^3 + e'h'^4 + \ldots\ldots$$
$$(h' = 0, 1, 2, 3, \ldots\ldots)$$

wo das die erste Potenz von h' enthaltende Glied vollständig fehlt. Die Linienverteilung ähnelt einem Bandenspektrum, bei dem die Linienzwischenräume von Rot nach Violett allmählich breiter würden. Obige Gleichung ist nämlich eine Erweiterung der Deslandresschen Formel; dieselbe Frequenzgleichung wurde von Kayser und Runge[1]) für die Cyanogenbande mit dem Ergebnis angewandt, dass die Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung bei den ersten 150 Linien im allgemeinen kleiner war als $+0{,}03 \times 10^{-10}$ Meter, was offenbar innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Obige beiden Gleichungen zeigen, dass die Kanten entweder im Bereiche hoher oder niedriger Frequenz liegen können. Wenn wir annehmen, dass

$$e = 3{,}4 \times 10^{-10}\, gr^{\frac{1}{2}}\, cm^{\frac{3}{2}}\, sec^{-1}, \qquad \frac{e}{m} = 2 \times 10^7,$$
$$E = 15000\, e,$$

so ergiebt $n = \sqrt{S}$ annähernd die der Wellenlänge 1 μ entsprechende Frequenz; dann finden wir den Durchmesser des Ringes zu ungefähr 6×10^{-10} cm, was annähernd ein Zehntel der Wirkungssphäre der Gasmoleküle ist.

Linienspektrum. Die ersten beiden Bewegungsgleichungen ergeben die Frequenz n für die Verrückung in der Ringebene nach der Gleichung

$$n^4 - (3\omega^2 - 2s + \mu(L+N))n^2 - \mu N(\omega^2 + 2s - \mu L) + \mu^2M^2 = 0.$$
$$\omega^2 = S - \mu K.$$

Wenn wir bedenken, dass L, N, M^2 durchgängig in Potenzreihen von der Form

$$a_0 + a_1h^2 + a_2h^4 + \ldots\ldots$$

ausdrückbar sind, so finden wir nach erfolgter Reduktion für die wirklichen Werte von n

$$+n = \frac{\omega}{\sqrt{a + bh^2 + ch^4 + \ldots}}$$

wo a fast gleich der Einheit ist, während $b < 0$. Die Frequenz nimmt mit zunehmendem h gleichfalls zu, und die Natur der Reihe zeigt, dass die diesen Schwingungen entsprechenden Spektrallinien sich mit grösser werdendem h all-

1) Kayser und Runge, Abhandlungen der Berliner Akad. d. Wiss., 1889, Formel 1a.

mählich anhäufen. Das qualitative Zusammenfallen des obigen Ergebnisses mit einem Linienspektrum ist sofort einleuchtend, vorausgesetzt, dass h nicht klein ist.

Die Frequenz für das Linienspektrum vorliegenden Systems wird annähernd gegeben durch

$$n^2 = \omega^2 + \mu(L + 4N + 2K).$$

Für ziemlich grosse Werte von h ist annähernd $2L = N = 2\mathcal{J}$, während K klein ist, so dass wir angenähert finden

$$n^2 = \omega^2 + q\mu\mathcal{J}$$

während beim Bandenspektrum

$$n'^2 = \omega^2 - \mu\mathcal{J}.$$

ist.

Daher sind die aufeinander folgenden Frequenzdifferenzen bei derselben Serie beim Linienspektrum ungefähr 9mal grösser als beim Bandenspektrum, wenn h denselben Wert behält. Das Naheaneinanderliegen der Linien im Bandenspektrum wird durch Beobachtung gut bestätigt.

Zeeman-Effekt im Linien- und Bandenspektrum.

Wenn wir annehmen, dass die beweglichen Teilchen negative Elektronen sind, so muss die senkrechte Komponente H des Magnetfeldes eine Radialkraft von angenähert

$$e\,Ha\,\frac{d\varphi}{dt} = e\,Ha\omega$$

hervorrufen, die auf das Elektron einwirkt. Die Bewegungsgleichung wird daher durch Einführung des neuen Gliedes $e\,Ha\omega$ modifiziert, und daher ist

$$\omega^2 = S - \mu K + \frac{e\,H\omega}{m}\cdot .$$

Die Wellen um den Ring herum bewegen sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten

$$\omega_1 = \sqrt{S - \mu K} + \frac{e\,H}{2m}$$

$$\omega_2 = -\sqrt{S - \mu K} + \frac{e\,H}{2m}$$

Alle Spektrallinien, die zu derselben Serie gehören, erscheinen darauf im Magnetfeld als Doubletts und sind in entgegengesetzter Richtung cirkular polarisiert.

Die Komponente H des Magnetfeldes, die zur Ringebene parallel ist, ruft eine mechanische Kraft $e\,H\cos\varphi\,a\,\frac{d\varphi}{dt}$ hervor, die auf das Elektron einwirkt. Diese Kraft ist jedoch oszillierend und ihr Durchschnittswert ist Null; sie kann daher keinen wesentlichen Effekt auf die Periode der Transversalschwingung hervorrufen, welche wir mit dem Bandenspektrum identifizieren. Das Nichtvorhandensein eines Zeeman-Effektes in der Bande wird durch verschiedene Versuche mit Sicherheit bestätigt.

Radioaktivität. Die übrigen beiden Wurzeln der biquadratischen Gleichung für n sind annähernd gegeben durch

$$n^2 = -3\mu N + \frac{\mu^2(4N(L + 2K + 3N) + M^2)}{\omega^2}$$

Das Hauptglied beträgt $-3\mu N$. Die Verrückung lässt sich daher in der Form ausdrücken

$$\varrho = (Ae^{n_i t} + A'e^{-n_i t})\cos u_0$$
$$\sigma = (Be^{n_i t} + B'e^{-n_i t})\sin u_0 .$$

wo n_i für $\sqrt{3\mu N}$ steht.

Die Bewegung des Ringes ist nicht oszillierend, aber im Laufe der Zeit, wenn das Verrücken fortdauernd ist, nimmt sie eine solche Amplitude an, dass der Ring zusammenfällt. In diesem Falle fliegen die Partikel mit ungeheuren Geschwindigkeiten fort und nimmt die mittlere Partikel infolge des Gesetzes der Erhaltung des Massenmittelpunktes an derselben Bewegung teil. Wenn man annimmt, dass die Teilchen Elektronen sind, so zerstreuen sich die negativen Elektronen mit grosser Geschwindigkeit in verschiedenen Richtungen, und auch das positive Elektron im Mittelpunkte fliegt dann fort. Hier sind wir zu einer mechanischen Analogie gekommen, welche die Hervorrufung von α- und β-Strahlen durch den Zerfall eines idealen Atomes erklärt.

Im allgemeinen nimmt N mit der Partikelanzahl zu; wenn h klein ist, so ist N annähernd proportional zu $h^2\nu^2$, und infolgedessen ist die Verrückung des Ringes mit ν Partikeln nach einer Zeit t gegeben durch

$$\varrho = Ae^{Kvt}\cos u_0 \qquad \sigma = Ae^{Kvt}\sin u_0 .$$

woraus hervorgeht, dass, je massiver der Ring ist, um so grösser die zu e^{Kvt} proportionale Verrückung sein wird. Es ist wahrscheinlicher, dass bei Elementen mit hohem Atomgewicht massive Ringe vorhanden sind, und wenn hohes Atomgewicht mit einfachen Spektrallinien Hand in Hand geht, so bedarf es keiner weiteren Erörterung, dass ν in den Ringen grösser sein muss, als bei Elementen mit komplexen Spektralserien. In diesem Falle setzt die Instabilität des Ringes sofort ein und endigt mit dem Austreiben von Partikeln. So lassen sich wahrscheinlich die hervorragenden radioaktiven Eigenschaften des Radiums erklären, welches trotz seines hohen Atomgewichtes nur eine gewisse Anzahl charakteristischer Spektrallinien besitzt.

Schlussbemerkung. Wenn die Spektren der Elemente auf Rechnung der Bewegung von Elektronen kommen, die sich, wie oben erwähnt, in kreisförmigen Bahnen drehen, so be-

stehen verschiedene Elektronenringe dort, wo verschiedene Spektrenserien vorhanden sind, wie dies bei den meisten Elementen der Fall ist. Der gegenseitige Einfluss der Ringe ruft Störungen hervor, welche den Furchenbildungen bei Spektrallinien entsprechen, da die Schwingungsamplitude zweier benachbarter Ringe auf die Periode einen leichten Einfluss ausübt. Wenn man die Teilchen als Elektronen ansieht, so lassen sich photoelektrische Wirkungen, Ionisierung von Flammen, Widerstandsveränderung von Halbleitern bei Exponierung im Licht, das Kohärer-Problem, die Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Erscheinungen und manche verwandte Dinge wahrscheinlich durch eine Diskussion der Resonanz und der erzwungenen Schwingungen erklären, deren das System fähig ist.

Schliesslich darf nicht vergessen werden, dass von den mannigfaltigen möglichen Struktursystemen zur Veranschaulichung der Spektrallinien und der Radioaktivitätserscheinungen das hier vorgetragene vielleicht das am leichtesten denkbare ist, wenn auch die wirkliche Anordnung in einem chemischen Atom Komplexitäten zeigen mag, welche weit ausserhalb des Bereiches einer mathematischen Behandlung liegen.

(Aus dem Englischen übersetzt von A. Gradenwitz.)

(Eingegangen 24. Mai 1904.)

Über die thermodynamische Herleitung der physikalisch-chemischen Gleichgewichts-Bedingungen.

Von K. v. Wesendonk.

Verf. hat vor einigen Jahren auf gewisse Mängel in der Übereinstimmung der Anschauungen namhafter Forscher über den zweiten Wärmesatz hingewiesen[1]), und, wie hier ausdrücklich bemerkt sei, im Anschluss daran die Einwendungen gegen denselben zu entkräften gesucht. Diese Differenzen scheinen zur Zeit noch immer wenigstens zum Teil fortzubestehen. So werden in dem neuen vortrefflichen Werke des Herrn Voigt, abweichend von der Darstellung anderer Autoren wie des Herrn Planck[2]), die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nur hypothetisch nach Analogie mit der Mechanik aufgestellt.[3]) Hierbei tritt aber, wie Verf. scheint, die Unbestimmtheit des Begriffes der innneren Energie recht störend entgegen. In der Mechanik hat man nur mit der Umwandlung von Energie der Lage in kinetische Massenenergie und vice versa zu thun. In der sog. inneren Energie dagegen steckt eventuell ein zur Zeit nicht näher bestimmbarer Betrag an kinetischer Molekular- resp. Atomenergie etc. Die Versuche, die betr. Grösse in genau definierte Teile zu zerlegen, einen rein aus Energie der Lage bestehende innere Arbeit (innere potentielle Energie) etc. zu bestimmen, sind hypothesenfrei wohl nicht geglückt. Verf. scheint es daher auch nicht genügend streng begründet, die Gleichheit von $\delta E = \delta A + \delta\Omega$[1]), wo E die sog. innere Energie (die Energie des ruhenden Körpers) bedeutet, δA die äussere Arbeit, $\delta\Omega$ die aufgenommene Wärme als für die Gleichgewichtsbedingung zureichend anzusehen. Denn es ist eventuell möglich, dass z. B. chemischer Umsatz zwischen den Molekülen statthat, ohne dass dabei kinetische Massenenergie auftritt, also Gleichgewicht dann nicht besteht. Vielmehr erscheint es notwendig, dass die Veränderung direkt umkehrbar sei, also $\delta\Omega = T\delta S$ gesetzt werden kann, wo T die absolute Temperatur, S die Entropie bedeutet. In dem Begriff der direkten Umkehrbarkeit liegt es nämlich, dass allen Wirkungen, die das betrachtete System ausübt, gleiche Gegenwirkungen entgegenstehen, eine unendlich kleine Änderung der letzteren lassen den Prozess in dem einen oder dem entgegengesetzten Sinne verlaufen, es bedingt also wirklich Gleichgewicht, wenn man $\delta E = T\delta A \pm$[2]) δA setzt. Diese Gleichung erscheint bei Herrn Planck[3]) (in der Form

$$\delta S - \frac{\delta E - \delta A}{T} = 0)$$

ebenso wie bei Herrn Riecke[4]) als eine Folge des Prinzips der Vermehrung der Entropie. Nimmt man aber die Art der Begründung dieser Lehre, wie sie bei dem zweitgenannten Herrn[5]) erscheint, an, so kann man allerdings nicht von einem strengen Beweise der Gleichgewichtsbedingung reden, während das nach Herrn Plancks Art der Begründung wohl der Fall wäre. Ausführlich betrachtet Herr Duhem in seiner trefflichen Mécanique chimique 1, 82 bis 199, 1897 die Gleichgewichtsbedingungen, auch bei ihm spielt die Vermehrung der Entropie, resp. allgemeiner die Clausiussche Ungleichung und damit zusammenhängend die Abnahme der

1) Wesendonk, Wied. Ann. **68**, 809—833, 1899.

2) Man sehe dessen Thermodynamik S. 107 u. f., 1897. Drudes Ann. **1**, 624, 1900, zu vergleichen auch Stodola, Dampfturbinen, 1903, 203, der Plancks Darstellung zu verbessern sucht und G. H. Bryans Kritik, Nature **69**, 194, 1903.

3) Voigt, Thermodynamik **1**, 358, 1903 (Göschen). Ebenso Riecke, Lehrbuch **2**, 563, 1902.

1) Vergl. l. c. S. 356. Hier soll im folgenden, wenn nicht gerade ein Citat vorliegt, angenommen werden $\delta U = \delta Q - \delta A$, wo U die innere Energie, Q die zugeführte Wärme und A die äussere Arbeit bedeutet.

2) + oder — gilt je nach den Festsetzungen über das Vorzeichen der äusseren Arbeit.

3) Planck, Vorles. über Thermodyn. 1897, S. 108.

4) Riecke, Zeitsch. f. phys. Chem. **6**, 270, 1890; Lehrbuch II, 559, § 694.

5) Riecke, Lehrbuch II, 559.

freien Energie eine Hauptrolle, welch letztere ja bei Nernsts Darstellung[1]) völlig in den Vordergrund tritt. Hierbei ist zu beachten, dass die Bestimmung des Gleichgewichtes durch das Minimum der freien Energie unabhängig vom Prinzip der Vermehrung der Entropie und verwandten Betrachtungen bewiesen werden kann, man bedarf dazu nur der Betrachtung umkehrbarer isothermer Prozesse und eines Grundsatzes der Thermodynamik, etwa in Thomsons Form. Indessen ist, wie Herr Planck bereits betont (l. c. S. 106), bei allen Anwendungen der Sätze der freien Energie streng darauf zu achten, dass sie sich nur auf isotherme Vorgänge beziehen, sonst erhält man wesentlich verwickeltere Beziehungen. Herr Duhem zeigt dann auch (l. c. S. 165—168), dass isothermes stabiles Gleichgewicht wohl adiabatisches nach sich zieht, nicht aber das Umgekehrte der Fall zu sein braucht. Die Betrachtungen der freien Energie giebt also die Gleichgewichtsbedingungen nicht allgemein genug, und ähnliches dürfte wohl auch bei den anderen thermodynamischen Potentialen etc. der Fall sein, jedenfalls erscheinen bezügliche ergänzende Betrachtungen notwendig. Man darf denn auch wohl sagen, dass die meisten Darstellungen der Lehre vom thermodynamischen Gleichgewichte etwas Unbefriedigendes an sich haben und wenig Übersichtlichkeit zeigen.[2]) Andererseits scheint man zu wenig beachtet zu haben, dass die Energiegleichung bei Einführung der Entropie, wie bereits oben bemerkt, direkt Gleichgewichtszustände charakterisiert und ganz allgemein zur Herleitung für deren Bedingungen dienen kann. Schon die Meister der sog. klassischen Thermodynamik gingen so vor, z. B. Clausius[3]) bei Behandlung der Änderungen des Aggregatzustandes und der Bestimmung der spezifischen Wärme, auch Herr Duhem verfährt in diesem Sinne[4]) zuzeiten (Méc. chim. 1, 95 u. f.). Indessen ist es doch Herrn C. Neumanns[5]) (welcher bekanntlich das Prinzip der Vermehrung der Entropie für sehr bedenklich hält) besonderes Verdienst, auf die in Rede stehende Betrachtungsweise nachdrücklich hingewiesen und gezeigt zu haben, wie man auch bei mehr als zwei Parametern die Gleichgewichtsbedingungen finden kann, ohne Annahme solcher Sätze, wie der des Wachsens der Entropie. Neumann beweist bekanntlich im Anschlusse an Thomson (l. c. S. 89) die Clausiussche Ungleichung und zeigt ferner, wie man für direkt umkehrbare Prozesse, die eine Folge von Ruhezuständen bilden und unendlich langsam verlaufen, zum Begriffe der Entropie gelangt (l. c. S. 95) als einer durch die Bestimmungsvariabeln eindeutig festgelegten Grösse. Nur für solche Ruhezustände darf man das Element der zugeführten Wärmemenge dQ durch $Td S$ ersetzen (wo S, wie oben die Entropie, T die absolute Temperatur bedeutet und dS bekanntlich ein vollständiges Differential ist.) Sind dann $\lambda_1 \ldots \lambda_{n+1}$ die Bestimmungsvariabeln, so gilt also für Gleichgewichts-Zustände eines homogenen Systems die Gleichung:

$$\sum_1^{n+1} \frac{\partial U}{\partial \lambda_r} d\lambda_r = T \sum_1^{n+1} \frac{\partial S}{\partial \lambda_r} d\lambda_r - dA^1),$$

wo U die innere Energie und A die äussere Arbeit bedeutet. Diese kann man nun auch nach $\lambda_1 \ldots \lambda_{r+1}$, wie Neumann zeigt, stets als entwickelbar annehmen, d. h.

$$dA = L_1 d\lambda_1 + \cdot L_r d\lambda_r \ldots + L_{n+1} d\lambda_{n+1}.$$

setzten. Wählt man eines der λ_r etwa $\lambda_{n+1} = T$, also gleich der absoluten Temperatur, was ja fast immer geschieht, da T eine besonders hervorragende Bedeutung in der Thermodynamik einnimmt, so gilt also:

$$\sum_1^n \frac{\partial U}{\partial \lambda_r} d\lambda_r + \frac{\partial U}{\partial T} dT = T \sum_1^n \frac{\partial S}{\partial \lambda_r} d\lambda_r + T \frac{\partial S}{\partial T} dT - \sum_1^n L_r d\lambda_r - L_T dT.$$

Die Grössen dU wie $dQ = Td S$ und dA sind Energiegrössen, ihre Entwickelung nach der Zahl der Zustandsvariabeln, ist wie gesagt, direkt gegeben, daher auch die Auffassung von

$$\frac{\partial U}{\partial \lambda_r}, \quad T \frac{\partial S}{\partial \lambda_r}, \quad L_r$$

als Kräfte völlig berechtigt, nicht etwa erst durch besondere Betrachtungen zu entschuldigen. Im allgemeinen befinden sich nun die Körper nicht in solchen Ruhezuständen, wie sie obige Gleichung darstellt, man kann dergleichen aber herstellen, indem man wenigstens in Gedanken äussere Kräfte einführt, die dem Bestreben der Substanz, die λ_r zu verändern, entgegenwirken. Auf diese Weise wird eine beliebige Veränderung (wenigstens in grosser Allgemeinheit) in eine Folge von Ruhezuständen ver-

1) Nernst, Theoret. Chemie S. 30, 1903.
2) S. z. B. auch die eingehende verdienstvolle Darstellung bei Weinstein, Thermodynamik II. Bd.
3) Clausius, Mech. Wärmeth. I, 129—178 u. 189, 1876.
4) Man vergl. übrigens auch Nernst, Theor. Chem. S. 29.
5) C. Neumann, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. W. Leipzig 1891, S. 149, ferner S. 143 u. f.

1) Da die Prozesse unendlich langsam verlaufen, kann man T als für das homogene System (ein und dieselbe Phase) konstant ansehen. Höchstens Teile, die in keinem direkten Wärmeaustausch miteinander stehen, können verschiedene Temp. besitzen. Für solche Teile sind dann die obigen Gleichungen je besonders anzusetzen.

wandelt, auf die man obige Gleichung anwenden darf. Da nun die $d\lambda_r$, resp. $\delta\lambda_r$ da bei solchen virtuellen Variationen δ an Stelle von d treten soll, hierbei ganz willkürlich sind, so muss gelten:

$$\frac{\partial U}{\partial \lambda_r} = T\frac{\partial S}{\partial \lambda_r} - L_r \text{ ferner:}$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T} - L_T,$$

um die Variable T hier nochmals besonders hervorzuheben. L_T setzt man bekanntlich zumeist $= 0$, d. h. man führt nach Herrn Duhems Bezeichnung sog. normale Variable ein, was nach C. Neumann allgemein zu rechtfertigen (l. c. S. 140). Der von T unabhängige (isotherme) Teil der äusseren Arbeit erscheint, wie bekannt, als

$$\sum_1^n \frac{\partial (U - TS)}{\partial \lambda_r} d\lambda_r,$$

ebenso für isentropische Arbeit tritt auf der Ausdruck

$$\sum_1^n \frac{\partial U}{\partial \lambda_r} d\lambda_r$$

(isothermes und isentropisches Potential). Die Grössen $\frac{\partial U}{\partial \lambda_r} - T\frac{\partial S}{\partial \lambda_r}$ stellen die Kraft dar, mit welcher die Substanz bestrebt ist, ihre Zustandsvariabeln zu ändern. Sie müssen im allgemeinen durch geeignete äussere Kräfte aufgehoben werden, um Ruhezustände zu erhalten. Kommt nun unter der Wirkung nur gewisser Kräfte (z. B. konstantem Druck) oder dem Bestehen gewisser Bedingungen (z. B. konstantem Volumen) ein System von selbst ins (sog. natürliche) Gleichgewicht, so müssen dann ein Teil, wenigstens der Änderungsbestrebungen, verschwinden, und ebenso natürlich die das Gleichgewicht herstellenden äusseren Kräfte.[1]) Neumann zeigt, wie man auf diese Weise einige spezielle Fälle (Zersetzung des Jodwasserstoffes, Gleichgewicht von Wasser und Dampf, Helmholtzscher Satz über Dissoziation) mit demselben Resultate behandeln kann, wie nach den anderen Methoden der Thermodynamik. Es lassen sich aber auch die Gibbsschen Gleichungen auf diesem Neumannschen Wege, wie mir scheint, ableiten. Es handelt sich hierbei um ein isolirtes System, das bei konstantem Volumen und ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung sich in r Phasen bei n veränderlichen Bestandteilen unter einem allseitig gleichen Drucke im Gleichgewicht befindet. Dann kann man für jede Phase (es sei die νte hier gewählt) eine Gleichung ansetzen

$$dU_\nu{}^{1}) = -p_\nu\, dv_\nu + T_\nu dS_\nu - \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=n} L_\varepsilon^\nu\, dm_\varepsilon^\nu,$$

wo sich also Druck p_ν, Volum v_ν, Energie U_ν, Temperatur T_ν und Entropie S_ν auf die νte Phase beziehen, L_ε^ν ist der auf eine stoffliche Änderung der betr. νten Phase um dm_ε^ν resp. δm_ε^ν bezügliche Energiekoeffizient, wenn m_ε einen der n-Bestandteile bezeichnet, welche das System zusammensetzen. Es soll zunächst angenommen werden, dass in jeder Phase alle n Bestandteile vorkommen, also lauter wirkliche Bestandteile nach Gibbs' Ausdrucksweise vorliegen. Für das ganze aus r Phasen bestehende System gilt dann also, wenn man U (und S) additive Eigenschaften beilegt, für eine virtuelle Änderung:

$$\delta U = \Sigma \delta U_\nu = -\Sigma p_\nu \delta v_\nu + \Sigma T_\nu \delta S_\nu - \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=n} L_\varepsilon^1 \delta m_\varepsilon^1 - \ldots \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=n} L_\varepsilon^\nu \delta m_\varepsilon^\nu \ldots - \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=n} L_\varepsilon^r \delta m^r$$

Wir denken uns nun diese Gleichung, bezogen auf eine virtuelle Ruhezustandsänderung bei konstanten Volumen, ohne Wärmezufuhr, aus einem vorhandenen natürlichen Gleichgewichtszustand heraus. Dann gilt aber für das Gesamtsystem

$$\delta U = \sum_{\nu=1}^{\nu=r} \delta U_\nu = 0$$

und ebenso

$$\delta S = \sum_{\nu=1}^{\nu=r} \delta S^\nu = 0.$$

Es findet ja eine umkehrbare virtuelle Änderung statt ohne Zufuhr von Wärme, d. h. es liegt ein isentropischer Vorgang für das Gesamtsystem vor. Da es sich ferner um virtuelle Veränderungen handelt, also alle Inkremente der Bestimmungsvariabeln völlig willkürlich sind, so müssen auch die ersten Ableitungen der Gesamtentropie S des ganzen Systems nach den Bestimmungsvariabeln verschwinden, d. h. es liegt für S ein Grenzwert vor. Ferner gilt, weil wir ja von einem natürlichen Gleichgewichtszustande ausgehen, bei konstantem Gesamtvolumen unter allseitig gleichem Drucke folgendes: Erstens die äussere Arbeit verschwindet; ferner sind die fingierten Zusatzkräfte für die umkehrbare virtuelle Änderung zu Anfang gleich Null, sie können nicht mit einem

1) C. Neumann, l. c. p. 146. Für ein System, das bei konstantem T und konstantem Volumen v von selbst im Gleichgewicht sich befindet, gilt danach:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T}, \quad \frac{\partial U}{\partial \lambda_r} = T\frac{\partial S}{\partial \lambda_r}, \quad \frac{\partial U}{\partial v} = T\frac{\partial U}{\partial v},$$

wo p einen allseitig gleichen Druck bedeutet.

1) Resp. $\delta U_\nu = -p_\nu \delta v_\nu + T_\nu \delta S_\nu - \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=n} L_\varepsilon^\nu \delta m_\varepsilon^\nu$, wenn es sich um eine virtuelle Veränderung handelt.

Male endliche Werte annehmen, bleiben also bei der virtuellen Änderung unendlich klein, und die virtuelle Arbeit wird unendlich klein zweiter Ordnung, d. h. man muss setzen $\delta U = \Sigma \delta U_r = 0$, und zwar muss auch U unter diesen Umständen das Ansehen eines Grenzwertes annehmen. Ist es ein Minimum, kann also eine Änderung nur eintreten durch Zufuhr von Arbeit von aussen, kann also das System sich nicht von selbst verändern, so ist das Gleichgewicht stabil. Da nun unser System auch stofflich isoliert sein soll, eine Zu- oder Abfuhr von Materie nicht eintritt, so bleibt die Gesamtmenge derselben ebenfalls konstant bei allen eintretenden Veränderungen und chemischen Umsätzen. Damit sind aber die Grundlagen der Gibbsschen Betrachtungen gewonnen, die sich nur dort aus der Vermehrung der Entropie ergeben. Und zwar ist die Neumannsche Betrachtung ebenso allgemein wie die andere, denn wo man von Entropie und deren Änderungen spricht, da muss man auch die Möglichkeit annehmen, in umkehrbarer Weise zu den entsprechenden Zuständen gelangen zu können, und das nur braucht die Neumannsche Betrachtung. Wir haben bei n Stoffen und r Phasen also

$$\delta U = 0 = -\sum_{r=1}^{r=r} p_r \delta v_r - \sum_{r=1}^{r=r} T_r \delta S_r -$$

$$- \sum_{r=1}^{r=r} L_1^r \delta m_1^r = \ldots \sum_{r=1}^{r=r} L_\varrho^r \delta m_\varrho^r - \ldots - \sum_{r=1}^{r=r} L_n^r \delta m_n^r \quad ^{1})$$

und es ist $\sum_r p_r \delta v_r = 0$ weil keine Druckarbeit im Ganzen geleistet wird und ausserdem $\delta v = \Sigma \delta v_r = 0$ wegen Konstanz des Gesamtvolumens. Also gilt $p_1 = p_2 \ldots p_r$ für virtuelle δv_r. Da also keine Wärme zu- oder abgeführt wird, so ist $\Sigma T_r \delta S_r = 0$ und wie gesagt $\Sigma \delta S_r = 0$, also haben wir $T_1 = T_2 \ldots = T_r \ldots = T_r$. Es bleibt also noch der Ausdruck

$$\sum_1^r L_1^r \delta m_1^r + \ldots + \sum_1^r L_\varrho^r \delta m_\varrho^r + \ldots + \sum_1^r L_n^r \delta m_n^r = 0$$

oder kürzer

$$\sum_\varrho \sum_r L_\varrho^r \delta m_\varrho^r = 0.$$

In den Summen

$$\sum_r L_\varrho^r \delta \mu_\varrho^r$$

sind nun die stofflichen Änderungen zusammengefasst, bei denen ein und derselbe Bestandteil vorkommt, nämlich hier $m_\varrho^1 \ldots m_\varrho^r \ldots m_\varrho^r$, den einzelnen Phasen sollen dann, wie gesagt, als Änderungen des ϱten Stoffes die Grössen $dm_\varrho^1 \ldots dm_\varrho^r \ldots dm_\varrho^r$ zukommen u. s. w. Zunächst sei dabei vom Eintreten chemischer Umsetzungen, Verbindungen, Dissoziationen etc. abgesehen, die virtuellen Änderungen beziehen sich dann nur auf den unveränderten Übergang einer Stoffmenge aus einer Phase in die andere. Auch seien, wie gesagt, in jeder Phase alle vorkommenden Stoffe vorhanden. Dann gilt also

$$\sum_{r=1}^{r=r} \delta m_1^r = 0 \ldots \sum_{r=1}^{r=r} \delta m_\varrho^r = 0 \ldots \sum_{r=1}^{r=r} \delta m_n^r = 0,$$

da ja keine Stoffvermehrung eintreten kann. Wir kommen dann aber ebenso wie Gibbs und andere bei der Willkürlichkeit der virtuellen δm_ϱ^r zu dem Ergebnisse, dass

$$L_1^1 = L_1^2 = \ldots = L_1^r + \ldots L_1^r$$
$$L_\varrho^2 = L_\varrho^2 = \ldots = L_\varrho^r + \ldots L_\varrho^r \text{ etc.}$$

sein muss, d. h. wir haben den Gibbsschen Satz über die Gleichheit der chemischen Potentiale derselben Substanz in den verschiedenen Phasen beim (physikalischen) Gleichgewichte. Auch weitere Betrachtungen, wie sie von Gibbs und anderen angestellt worden sind, lassen sich auf Grund der Neumannschen Auffassung ganz entsprechend behandeln. Unter allen Umständen muss die Gleichung

$$\Sigma \Sigma L_\varrho^r \delta m_\varrho^r = 0 \text{ gelten.}$$

Sind die $\Sigma \delta m_\varrho^r$ nicht gleich Null, so bestehen gewisse chemische Umsatzgleichungen, welche Gibbs sehr allgemein schreibt:

$$\left.\begin{aligned} a_1 S_1 + a_2 S_2 + a_3 S_3 + \ldots a_n S^n = 0 \\ b_1 S_1 + b_2 S_2 + b_3 S_3 + \ldots b_n S_n = 0 \end{aligned}\right\} A$$

und zwar sollen σ solcher Gleichungen existieren, welche Beziehungen zwischen einigen oder allen [1]) der Stoffe S_1, S_2 und S_n, die überhaupt vorkommen, angeben $a_1 a_2 a_3 \ldots a_n$, $b_1 b_2 b_3 \ldots b_n$ etc. sind Gewichtsmengen der betr. Stoffe $S_1 S_2 \ldots S_3 \ldots S_n$ die an dem Umsatz teilnehmen. Um die Forderungen der physikalischen Veränderungen zu erfüllen, setzen wir in obiger Gleichung

$$\Sigma L_\varrho \Sigma \delta m_\varrho^r = 0 \qquad B^1$$

(d. h. nehmen L_ϱ konstant in den verschiedenen Phasen). Nun kann man aber den verschiedenen $\Sigma \delta m_\varrho^r$ auch Werte wie $a\,\delta\mu$ oder $b_r \delta\mu$ u. s. w. zulegen, so dass dann aus Gl. B wird $\delta\mu\,(a_1 L_1 + a_2 L_2 + \ldots a_r L_r + \ldots a_n L_n) = 0$ resp. $\delta\mu\,(b_1 L_1 + b_2 L_2 + \ldots b_n L_n) = 0$ u. s. w. oder der Ausdruck in der Klammer verschwindet, d. h. für die chem. Potentiale $L_1 \ldots L_n$ bestehen dieselben Gleichungen (A^1 seien sie genannt) wie für $S_1 S_2 \ldots S_n$.

1) Die $\Sigma L \delta m$ sind dabei so gebildet, dass sie sich auf ein und denselben Stoff in den verschiedenen Phasen beziehen.

1) Es können ja einige a_r, b_r etc. $= 0$ sein.

In diesem Ergebnis liegt kein Widerspruch oder Beschränkung, denn da die Summe aller materieller Veränderungen nämlich $\Sigma\delta m_1 S_1 + \Sigma\delta m_2 S_2 + \ldots \Sigma\delta m_r S_r + \ldots \Sigma\delta m_n S_n = 0$ [1]) $B)$ verschwinden muss, so ziehen also die Gleichungen A notwendig diese Gl. B nach sich, andersartige Veränderungen sind ausgeschlossen. Da aber Gl. A_1 und Gl. B^1 in derselben Beziehung stehen wie Gl. A zu Gl. B, so folgt aus dem Bestehen der Gl. A^1 für die chem. Potentiale L_ε die Gleichgewichtsbedingung B^1 d. h.

$$L_\varepsilon \sum_\varepsilon \delta m_\varepsilon^\varepsilon = 0.$$

Die Potentiale L_ε, die den Gl. A^1 und Gl. B^1 genügen, ziehen also das physikalische und chemische Gleichgewicht nach sich.

Entsteht eine unendlich kleine Menge einer neuen Verbindung, die bisher in keiner der verschiedenen Phasen vorhanden war, so kann, bei unserer Art vorzugehen, die virtuelle Arbeit auch nur zweiter Ordnung sein, die Variation der Energie $(\delta\varepsilon + \delta e)$ muss verschwinden, wenn δe die Energie des gebildeten neuen Teiles bezeichnet, d. h. δe muss gleich sein der Druckarbeit + zugeführter Wärme + chemischer Energie, welche bei der Bildung des neuen Stoffes den ursprünglichen Stoffmengen entzogen werden. Also gilt:

$$\delta e + p_e dv_e - T_e dS_e + \sum_\varepsilon L_\varepsilon^e \delta m_\varepsilon^e = 0$$ [2])

wo die e bedeuten, dass die betr. Grössen zu der Bildung der neuen Teile verwendet worden. (Vergl. Gibbs, l. c. S. 88 Gl. 52).

Dagegen erscheint bei unserer Betrachtungsweise der Unterschied nicht, den Gibbs für mögliche und wirkliche Bestandteile einführt. Für erstere gilt da in Betreff der Energie ε (l. c. S. 78 Gl. 15, S. 79 Gl. 22 etc.) $\Sigma\delta\varepsilon > 0$, weil ein möglicher Bestandteil nur hinzugefügt, nicht hinweggenommen werden könne und daher die δm nur positiv sein können (siehe auch l. c. S. 89). Bei den vorliegenden Betrachtungen wird ein solcher möglicher Bestandteil auf umkehrbarem virtuellem Wege hinzugefügt und ebenso wieder kann er entzogen werden. Die Variation der Energie bleibt verschwindend wie bei Änderungen wirklicher Bestandteile. Der von Gibbs, vielleicht in zu engem Anschluss an Betrachtungen, wie sie bei der Begründung des Prinzips der virtuellen Geschwindigkeiten zur Anwendung kommen[3]), eingeführte Unterschied scheint Verf. daher wohl nicht weiter beizubehalten. Thatsächlich ist solches auch bei den übrigen Darlegungen über die Thermodynamik des chemischen Gleichgewichts bereits geschehen, indem des besagten Unterschiedes nicht Erwähnung gethan wird.

Verf. hat mit dieser Anwendung der Neumannschen Betrachtungsweise auf das berühmte Gibbssche Problem nur auf die Fruchtbarkeit dieser an keine besonderen Bedingungen gebundenen, sondern den verschiedensten Bedingungen anpassbaren Methode hinweisen wollen, da man derselben anscheinend zu wenig Beachtung geschenkt hat. Verf. will damit durchaus nicht die Lehre von der Vermehrung der Entropie als bedenklich bezeichnen. Leitet man nämlich in bekannter Weise für einen adiabatischen, durch reversible Vorgänge zu einem Cyklus ergänzten, Prozesse das besagte Prinzip aus der Clausiusschen Ungleichung ab, so macht es keinen Unterschied, ob man in der Ungleichung die Temperaturen der zugeführten Wärmemengen auf die Wärmebehälter bezieht, oder auf Teile des veränderlichen Systemes selbst. Denn bei dem adiabatischen Prozesse wird ja Wärme überhaupt nicht zugeführt und bei den ergänzenden umkehrbaren Prozessen fällt ja bekanntlich Reservoir- und System-(resp. Systemteile) Temperatur zusammen, der Beweis des Prinzips der Vermehrung der Entropie bleibt also bestehen auch bei Neumanns Annahmen.

Berlin, den 27. Mai 1904.

1) D. h. $\Sigma\delta m_1$ ist die Menge des Stoffes S_1, $\Sigma\delta m_2$ ist die Menge des Stoffes S_2 etc. die an der Umsetzung teilnimmt.

2) L_ε^e ist das in den verschiedenen Phasen gleiche Potential des Stoffes m_ε und δm_ε^e die gesamte in die neue Substanz eingetretene Menge von m_ε.

3) Man vergleiche den Unterschied zwischen reversible und renversable bei Herrn Duhem, Mécan. chim. I. 87, 1897.

Über die spektrale Energieverteilung der „Quecksilber-Lampe aus Quarzglas".

Von E. Ladenburg.

Hagen und Rubens[1]) haben zuerst die Thermosäule zu Energiemessungen im ultravioletten Teile des Spektrums mit Erfolg angewandt. Dass ihre Messungen sich nur bis 250 $\mu\mu$ erstreckten, lag an der zu geringen Grösse der Energie, welche ihre Strahlungsquelle — die Bogenlampe — unterhalb 251 $\mu\mu$ hatte. Indem Pflüger[2]) eine Funkenstrecke als Strahlungsquelle benutzte, konnte er die Brauchbarkeit der Thermosäule bis 185 $\mu\mu$ und nach Ausschalten der absorbierenden Luftschicht sogar noch unterhalb dieser Wellenlänge nachweisen. — Da die Kenntnis der spektralen Energieverteilung der Quecksilberlampe, wie sie

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 1—22, 1902.

2) A. Pflüger, Ann. d. Phys. **13**, 890, 1904.

neuerdings aus Quarz von M. C. Heraeus hergestellt wird, für gewisse Untersuchungen notwendig war, so wurde die Energieverteilung mit der Thermosäule festgestellt, und im folgenden sollen die Resultate dieser Messungen kurz mitgeteilt werden.

Die Lampe stand in einem lichtdichten Kasten aus Zink, in dem sich ein schmaler Spalt befand. Dicht vor demselben war das Spaltrohr des Spektrometers aufgestellt. Das letztere trug Quarz-Flussspat-Achromate von 25 mm Öffnung und 231 mm Brennweite und war mit einer Vorrichtung für automatische Minimumeinstellung versehen. Das im ultravioletten Teil des Spektrums benutzte Quarzprisma hatte einen brechenden Winkel von 60°. Da die Dispersion des Quarzes für längere Wellen zu gering war, wurde von 400 $\mu\mu$ an ein Flintglasprisma benutzt. An Stelle des Fadenkreuzes befand sich im Okular des Fernrohrs eine lineare Thermosäule nach Rubens, deren scheinbare Breite je nach der Dispersion 8—12 $\mu\mu$ betrug. Zur Messung der Thermoströme wurde ein Panzergalvanometer nach Du Bois-Rubens benutzt; dasselbe war auf 12 Sek. Schwingungsdauer astasiert und hatte bei einem inneren Widerstand von 2,5 Ohm und einem Skalenabstand von 2 m eine Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-10}$ Ampère.

Die Lampe brannte, an 110 Volt angeschlossen, nach etwa 10 Minuten konstant mit 2 Ampère bei einer Klemmenspannung von etwa 85 Volt, doch kamen manchmal Schwankungen von einigen Volt vor. Durch Ausschalten vom Widerstand konnte man die Lampe für kurze Zeit mit 3 Ampère brennen lassen, doch sank die Stromstärke sehr bald wieder auf 2 Ampère, während zugleich die Klemmenspannung bis auf 90 Volt stieg und die Lampe erlosch. So gut dies bei der geringen Änderungsmöglichkeit des Wattverbrauches anging, wurde festgestellt, dass sowohl die Gesamtenergie wie auch die Energie der einzelnen Spektrallinien, soweit sie untersucht wurden, proportional mit dem Wattverbrauch zunimmt. Waren also einzelne Werte bei anderem Wattverbrauch als 2×85 erhalten, so wurden sie auf diesen umgerechnet. Doch betrugen diese Korrektionen im Höchstfall 10 Proz.

In der folgenden Tabelle bedeuten die λ die Wellenlängen in $\mu\mu$, die α die Galvanometerausschläge in mm. Dieselben sind Mittelwerte aus mehreren Beobachtungsreihen, die sich wieder aus einer grossen Anzahl von Einzelbeobachtungen zusammensetzen. Der mittlere Fehler der Messungen beträgt etwa 2 Proz.

Die umstehende Kurventafel enthält die Wellenlängen als Abszissen und die Galvanometerausschläge als Ordinaten.

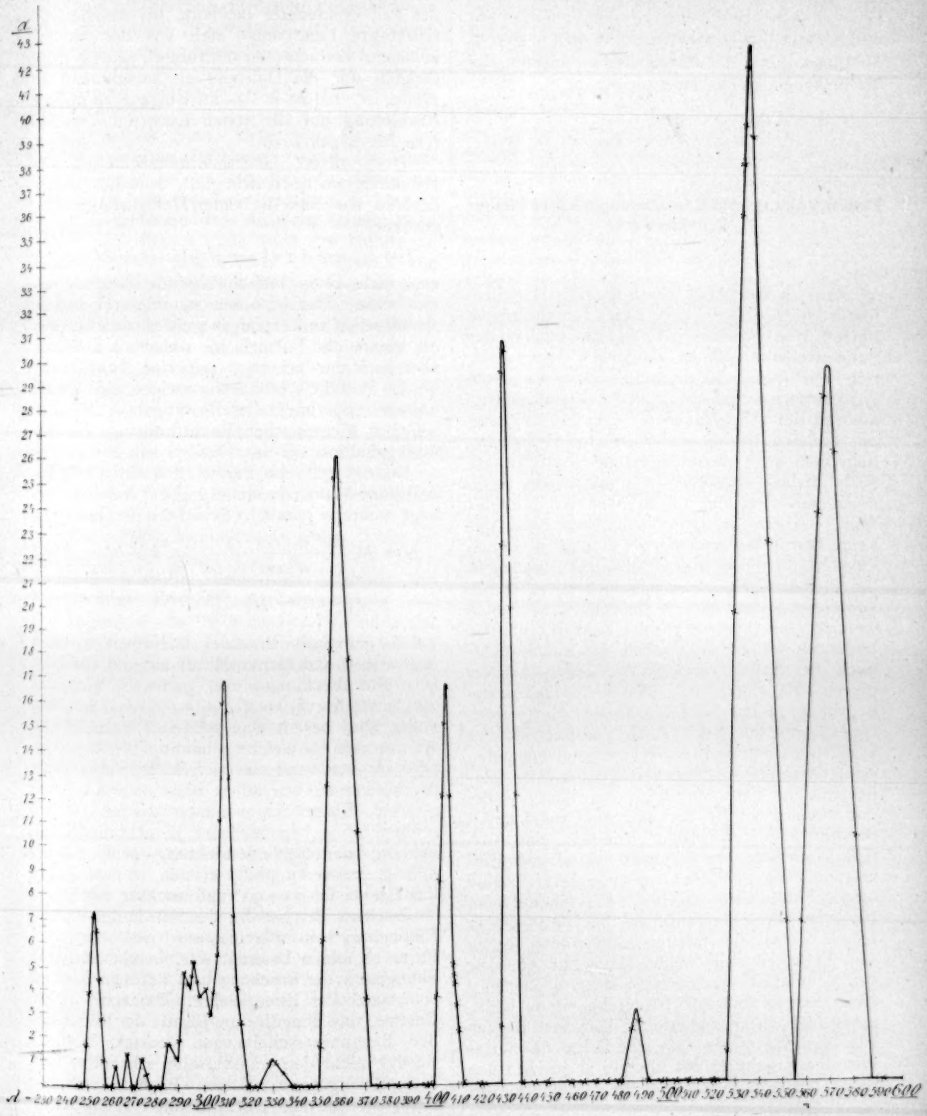
λ	α	λ	α
248,2	0	346,5	0
249,5	1,7	351	1,5
251	3,8	353,5	6
252,5	7,3	355,5	12,5
253,1	6,4	358,5	18
253,8	4,5	360,5	23,1
255,2	2,7	363,5	23
256,2	1	365,5	17,6
257	0	368,5	10,4
258,5	0	371	3,7
260	0	377	0
261,8	0,7	380—398	0
263,5	0	399	0
265	0	402	3,4
267	1,4	403	8,4
269	0	404	11,9
271	0	405	15,1
272,5	0	406	16,4
274,5	1	407	11,9
275,5	0,5	408,5	5,1
276,5	0,5	409	4,6
278,5	0	410	4,1
280,5	0	411	3,1
282,5	0	412	2,0
285	0	414	0
287,3	1,6	422	0
289,5	1	429	2,2
290,8	1,7	431,5	21,4
293,2	4,7	432,5	29,4
294,5	4,2	433,5	30,2
295,7	4,4	435,5	19,6
297	4,9	437	12
298,2	4,2	439	0
300,7	3,8	440—480	0
302,2	3,9	482,5	0
303,7	2,9	487	2
305	3,8	489	2,4
307,5	5,6	491,5	0
308,5	10,95	492—520	0
310	15,7	522,5	0
311,5	15,4	527	1,0
313,5	12,8	533,5	19,4
315,2	7,1	537	36,8
316	4,1	540	42,9
318	2,4	542,5	38,2
319,5	0	546	22,6
322	0	552,5	6,4
325,5	0	559	6,4
329,5	1	566,5	23,6
331,5	1	570	27,4
334	0,5	574	20
338	0	582,5	10
342	0	592,5	10

Die Energie der beiden noch im sichtbaren Gebiet liegenden roten Linien bei 615 und 695 $\mu\mu$ ist zu gering, um mit der Thermosäule noch nachgewiesen werden zu können. Die gefundenen Linien decken sich innerhalb der Beobachtungsfehler ganz mit solchen, deren Wellenlänge Kayser und Runge[1]) festgestellt haben.

Im ultraroten Teil des Spektrums wurde die von Coblentz und Geer[2]) angegebene Linie bei 970 $\mu\mu$ mit der Thermosäule aufgefunden, doch beträgt ihre Energie nur etwa 15 Skalenteile.

1) H. Kayser und C. Runge, Ann. d. Phys. **43**, 385, 1891.

2) W. W. Coblentz u. W. C. Geer, diese Zeitschr. 4, 257, 1903.


a
43
42
41
40
39
38
37
36
35
34
33
32
31
30
29
28
27
26
25
24
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
λ = 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 570 580 590 600

Das stetige Anwachsen der Intensitäten in den Linien 253, 311, 363, 433 und 546 einerseits, 297, 404 und 576 andererseits scheint auf eine eigenartige Gesetzmässigkeit hinzuweisen. Eine einfache Beziehung zu den von Kayser und Runge[1]) aufgestellten Serien liegt nicht vor.

Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

1) H. Kayser und C. Runge, l. c.

(Eingegangen 16. Juli 1904.)

Beschränkung und Erweiterung meines Helligkeitsgesetzes.

Von A. Schmidt.

Zum zweiten Male[1]) wendet sich Herr Professor Dr. Seeliger gegen meine Anschauungen betreffs der Ursache der Helligkeitsabnahme der Sonnenscheibe von der Mitte nach dem Rande. Schon in meiner Erwiderung[2]) auf seine ersten Ausführungen[3]) habe ich mich zu weiterer Diskussion der Angelegenheit bereit erklärt, aber nur auf dem Boden eines korrekten Helligkeitsbegriffes, denn der von Herrn Seeliger aufgestellte liess sich den Verhältnissen der astigmatischen Brechung nicht anpassen. Leider finde ich nun in der neuen Abhandlung gar keine Begriffsbestimmung der Helligkeit vor, so dass ich für meine hier folgenden Ausführungen bei meiner eigenen vielleicht auch etwas unvollkommenen Definition verharren muss, nach welcher Helligkeit die relative Zahl der Strahlen bedeutet, welche pro Einheit des Raumwinkels nach der Spitze eines Strahlenkegels konvergieren. Es scheint mir, dass mein Helligkeitsbegriff im stillen die Billigung des Herrn Seeliger gefunden hat. Auch darüber wird er wohl, ohne ein Wort zu verlieren, einverstanden sein, dass das von ihm vertretene Gesetz mindestens im Falle unstetiger Brechung, wobei der Strahl durch Abscheidung eines reflektierten Strahles eine Schwächung erleidet, eine Ausnahme erfahre. Diesen unausgesprochenen Einräumungen gegenüber kann ich meinerseits eine offene Einräumung machen. Ich bin mit dem Ergebnis der theoretischen Ausführungen in Herrn Seeligers zweiter Einwendung gegen sein Erwarten vollkommen einverstanden. Die pro Zeiteinheit durch irgend einen Querschnitt eines Strahlenbündels hindurchgehende Lichtmenge ist eine Konstante für das ganze Bündel. Für mich ist dieser Satz eine Folge des Satzes von der Erhaltung der Energie abgesehen von jeder besonderen Lichttheorie. Meine einzige Reserve ist die oben erwähnte Ausnahme unstetigen Übergangs vom einen ins andere Mittel. Und selbst da giebt es noch einen besonderen Fall, für welchen ich den Satz zugebe, es ist der Fall senkrechter Incidenz, bei welcher die reflektierte Lichtmenge sich von der als ankommend betrachteten subtrahiert, so dass thatsächlich nur die Differenz als ankommend zu zählen ist. Ich habe das im Eingang zu meiner Erwiderung auf die ersten Einwendungen bereits hervorgehoben.

Trotz dieser Übereinstimmungen ist die Hauptdifferenz noch nicht glatt, denn dazu würde gehören, dass über die beiden Helligkeitsformeln, entweder

$$H = H_1 \cos^2\alpha : n^2 \cos^2\beta \text{ oder } H = H_1 : n^2,$$

eine nicht bloss stillschweigende Einigung erzielt wäre. Das wird um so schwerer halten, als ich selbst zu denjenigen gehöre, welche zwar die zweite der Formeln als unhaltbar ansehen, aber auch in der ersten nur eine Annäherung an die Wahrheit erblicken, welche sie sowohl weiterer experimenteller Bestätigung, als auch weiterer theoretischer Rechtfertigung für bedürftig halten.

Erstens gilt die Formel nur für eben geschichtete Mittel, sie nimmt bei der Aufeinanderfolge mehrerer paralleler Schichten die Gestalt an

$$H = H_1 \frac{\cos^2\alpha \cdot \cos^2\alpha_1 \cdot \cos^2\alpha_2 \ldots .}{n^2 \cos^2\beta_1 \cos^2\beta_2 \ldots . \cos^2\beta} = H_1 \frac{\cos^2\alpha}{n^2 \cos^2\beta}$$

wobei n der relative Brechungskoeffizient zwischen dem ersten und letzten Mittel ist und die Einfalls- und Brechungswinkel paarweise einander gleich werden $\alpha_1 = \beta_1$, $\alpha_2 = \beta_2$ u. s. w. Die Sonne aber besitzt eine sphärisch geschichtete Atmosphäre, für welche genannten Winkelpaare, falls wir eine stufenweise Schichtenfolge statt der stetigen uns vorstellen, nicht mehr als Paare gleicher Winkel angenommen werden dürfen, sondern um so verschiedener, je mehr die Strahlrichtung der Schichtenrichtung sich nähert, d. h. je grösser α und β werden, so dass sicher das Gesetz für $\alpha = 90^0$ unbrauchbar wird.

Zweitens der Beweis, den ich in der vierten Einsendung[1]) in allgemeinerer und strengerer Form zu führen bestrebt war, beruht auf dem Sinusgesetz der Brechung und auf dem zweiten Hauptsatze der Energielehre. Das erste dieser Gesetze, das ohnedies am Rande der Bilder bei den Beugungserscheinungen versagt, berücksichtigt nicht den transversalen Charakter der Lichtschwingungen, dessen Einfluss auf die Helligkeit in den Fresnelschen Ausdrücken dargestellt ist. Doch scheint, wie das auch

1) Diese Zeitschr. 5, 9, 237, 1904.
2) Diese Zeitschr. 4, 11, 453, 1903.
3) Diese Zeitschr. 4, 12, 343, 1903.

1) Diese Zeitschr. 4, 476, 1903.

Herr Seeliger bemerkt, dieser Einfluss bei stetigem Schichtenübergang als unendlich klein zu verschwinden. Das zweite aber der Gesetze unterliegt ja in seiner verallgemeinerten Anwendung auf die verschiedenen Energieformen noch mancherlei Anfechtung, im besonderen kann seine Anwendbarkeit auf Lichtstrahlenbüschel, die bei der Brechung ins dünnere Mittel ihren Querschnitt verkleinern, sehr fraglich erscheinen.

Wie ist es denn, kann man fragen, bei der umgekehrten Brechung, wenn der leuchtende Körper im optisch dünneren Mittel angenommen wird und die Strahlen durch eine ebene Grenzfläche ins dichtere Mittel übertreten? In diesem Falle wird ein Hohlkegelbüschel, das zwischen zwei Kegelflächen von den Halbachsenwinkeln α und $\alpha + d\alpha$ enthalten ist, in ein anderes zwischen den Winkeln β und $\beta + d\beta$ enthaltenes umgewandelt, dessen Raumwinkel kleiner ist, dessen Intensitätsmass im Verhältnis $\cos \alpha : n^2 \cos \beta$ grösser würde, falls es ohne Reflexion gebrochen würde. Soll in diesem Falle der zweite Hauptsatz auf das Kegelbüschel ebenso angewendet werden, wie im früheren Beweis auf das cylindrische Büschel, das dort seinen Querschnitt verkleinerte, während die cylindrischen Büschel denselben jetzt vergrössern?

Eine sichere Beantwortung dieser Frage erscheint mir schwierig.

Nach meinem Dafürhalten schliesst das kegelförmige Büschel die Anwendung des Entropiesatzes aus. Ein solches Büschel ist nur eine geometrische Fiktion, bequem und berechtigt für die Helligkeitsdefinition, aber als Kanal für fortschreitende Energie in messbarer Menge kann ein in eine Spitze auslaufendes Büschel nicht angesehen werden. Das, was beim Sehen in unsere Pupille eindringt, sind Wellen, die entlang cylindrischen Büscheln fortschreitend zum Auge gelangen, das Kegelbüschel ist das Symbol für die Anzahl der aus verschiedenen Richtungen ankommenden Cylinderbüschel.

Mit dieser Anschauung ergiebt sich mir der Satz, dass bei der Brechung in ebener Grenzfläche ein verschiedenes Gesetz der Helligkeitsänderung herrsche: beim Übergang vom optisch dichteren zum dünneren Mittel eine Helligkeitsverminderung im Verhältnis $n^2 \cos^2 \beta : \cos^2 \alpha$, beim Übergang vom dünneren ins dichtere Mittel eine Helligkeitsvermehrung im Verhältnis

$$\cos \alpha : n^2 \cos \beta,$$

wobei beidemal α den Winkel im dünneren, β den Winkel im dichteren Mittel bezeichnet. Ein Anlass zur Reflexion liegt beim letzteren Übergang nicht vor.

Diese Anschauungen treten in bewussten Widerspruch nicht mit dem Clausiusschen Hauptsatze, wohl aber mit dem von diesem Gelehrten in seiner mehrcitierten Abhandlung über die gegenseitige Zustrahlung zweier Körper gleicher Temperatur ausgesprochenen Grundsatze, „dass bei Strahlen, welche sich auf demselben Wege hinwärts und rückwärts fortpflanzen, die Schwächung in gleichem Verhältnisse stattfindet.“[1])

Noch möchte ich zum Schlusse einem von Herrn Seeliger in seiner zweiten Einwendung meiner Beweisführung gemachten Vorwurfe begegnen. Der Fortgang der Lichtbewegung in einem kontinuierlichen Medium dürfe nicht ohne weiteres als das Resultat fortwährender Brechungen nach den gewöhnlichen Brechungsgesetzen angesehen werden, wenigstens wisse man nicht apriori, ob und inwieweit diese Auffassung erlaubt ist. Ich möchte umgekehrt sagen: Meine Beweisführung abstrahiert von den besonderen physikalischen Bedingungen, wie Oberflächenhaut, Gasverdichtung, welche an der Grenze lichtbrechender Substanzen die Brechungs- und Reflexionserscheinungen beeinflussen müssen. Das Sinusgesetz der Brechung kann, wie ich in meiner frühesten Behandlung der Strahlenbrechung auf der Sonne davon Gebrauch gemacht habe, auch auf eine Form gebracht werden, welche für kontinuierliche Strahlkrümmung gilt. Sowohl die Divergenzänderungen, als die Querschnittsänderungen sind bei allmählichem Übergang der Strahlen dieselben, wie bei unstetigem. Meine Beweisführung gilt daher vielmehr für Brechung in stetig veränderlichen Mitteln bei paralleler ebener Schichtenlagerung, als für unstetige Refraktion. Aber die anfechtbaren theoretischen Schlüsse sind Luftschlösser ohne das bestätigende Experiment.

1) Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl., Bd. I, Abschn. 12, S. 352.

(Eingegangen 18. Mai 1904.)

Über den Schlömilch-Wellendetektor.

Von M. Dieckmann.

In dieser Zeitschrift **5**, 338, 1904 berichtet Herr M. Reich über Beobachtungen am Schlömilch-Wellendetektor für drahtlose Telegraphie. Ich habe mich ebenfalls seit einiger Zeit mit dem Detektor beschäftigt und bin zu Ergebnissen gekommen, die die Beobachtungen von Reich bestätigen aber noch etwas weiter führen.

1. Reich hat gezeigt, dass die Wirkung des Detektors nicht auf thermischen sondern viel wahrscheinlicher auf Polarisationsvorgängen beruhe. Letzteres ist in der That der Fall, man kann den Beweis auch direkt durch das Experiment erbringen.

Schon Schlömilch[1]) gab an, dass man eventuell, um den Hilfsstrom einer Batterie überflüssig zu machen, eine Zelle benutzen könne, in der sich als Elektroden in der Spannungsreihe möglichst entfernt stehende Metalle befänden. Eine solche ist zu dem folgenden Versuche benutzt worden.

Versuchsanordnung (Fig. 1). Als Zellgefäss diente ein Reagensrohr, das in seinem unteren

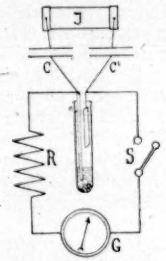


Fig. 1.

Viertel mit konzentrierter Kupfersulfatlösung und einigen $Cu\,SO_4$-Krystallen gefüllt war. Der obere Teil des Rohres enthielt verdünnte Kochsalzlösung. Die positive Elektrode bestand aus einem 0,15 mm starken Kupferdrahte, der so in eine Glasröhre eingeschmolzen war, dass nur der Querschnitt des Drahtes, also eine Kupferfläche von wenig mehr als 0,056 mm^2 mit der Flüssigkeit in Berührung kam. Als negative Elektrode tauchte in die Kochsalzlösung ein Streifen nicht amalgamierten Zinkbleches.

Diese Zelle bildete mit dem Schlüssel S, dem Widerstande R und dem Spiegelgalvanometer G einen Stromkreis.

R betrug 1590 Ohm. Die Elektroden standen durch Kondensatoren C_1 und C_2 mit einem kleinen Funkeninduktor in Verbindung.

An dieser Zelle konnte man den Einfluss des Elektrolyten und der Polarisation auf das beste beobachten. Tauchte nämlich die Kupferelektrode nur in den oberen Teil des Gefässes, in die Kochsalzlösung, so gab infolge der Polarisation das Galvanometer nur einen Ausschlag von 0,000022 Ampère, zerstörte aber der positive Teil der Wechselspannung die Polarisationsschicht, so stieg der Ausschlag sehr schnell bis 0,00048 Ampère.

Gerade entgegengesetzt verlief die Erscheinung aber, wenn der Kupferdraht in den unteren Teil, in die Kupfervitriollösung, eintauchte. Da hier kaum Polarisation möglich war, zeigte das Instrument 0,000613 Ampère an. Liess man jetzt den Induktor arbeiten, so sank — und zwar langsam — die Stromstärke auf 0,0004 Amp.

1) Elektrotechnische Zeitschr. 1903, Heft 47.

Diese Anordnung wirkte also analog einem Antikohärer. Durch einfaches Verstellen der Anode, war die Zelle von einem „Kohärer" in einen „Antikohärer" umzuwandeln.

Zu beachten ist bei der Ausführung des Versuches, dass die Erregung möglichst bald, nachdem der Schlüssel S geschlossen ist, vorgenommen wird, da sonst durch Kupferablagerung die Anodenoberfläche sich allzusehr vergrössert.

2. Auf Grund der Annahme, dass im Detektor Polarisationsvorgänge die Widerstandsänderungen bedingen, ist im folgenden die quantitative Seite der Erscheinung an einer Platin, Schwefelsäure, Platinzelle mit Hilfsbatterie untersucht worden.

Es sei W gleich der Summe der Widerstände des Elektrolyten, Galvanometers und Rheostaten, E sei die Hilfsspannung. Diese werde durch eine Polarisationsgegenspannung ε geschwächt, welche aber bei Erregung der Zelle auf den Wert e zurückgeht.

Dann gilt:

In unerregtem Zustand In erregtem Zustand

$$\text{I)}\quad \mathfrak{J} = \frac{E-\varepsilon}{W} \qquad \text{II)}\quad \mathfrak{J}' = \frac{E-e}{W}.$$

Das Verhältnis der beiden wirkenden elektromotorischen Kräfte sei K. Also

$$\frac{E-e}{E-\varepsilon} = K.$$

Hieraus ergiebt sich für e

$$e = E - K(E-\varepsilon)$$

und, wenn man diesen Wert in II) einsetzt, für $\mathfrak{J}'$

$$\text{III)}\qquad \mathfrak{J}' = K\frac{E-\varepsilon}{W}$$

Es wird sich nun darum handeln, zu untersuchen, in welcher Abhängigkeit K von der relativen Grösse der der Erregung X steht (relativ, da für X noch eine Beziehung $X = \frac{m}{F}$ gilt, worin F die Anodenoberfläche und m eine Konstante bedeutet). Einmal muss, wenn die Erregung X gleich 0 ist, K gleich 1 werden; zweitens aber, wenn die Erregung sehr gross, im Grenzfalle unendlich wird, muss $K = \frac{E}{E-\varepsilon}$ werden.

Man erhält: $K = E\,\frac{\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{X+1} - 1}{\varepsilon - E}$,

oder wenn dies in III) eingesetzt wird:

$$\text{IV)}\qquad \mathfrak{J}' = \frac{E - E\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{X+1}}{W}.$$

Diese Gleichung ermöglicht es, die für den Detektor charakteristischen Kurven aufzustellen

und aus den Ausschlägen des Galvanometers, die relative Grösse der Erregung (sofern sich diese qualitativ gleich bleibt) zu bestimmen.

In der zur Prüfung benutzten Zelle die als Anode eine Platinfläche von 0,085 mm² hatte, hatten die Konstanten folgende Werte.

Tabelle I.

E in Volt gemessen	W in Ohm gemessen	$\mathcal{J}$ Ausschlag des Galvanometers in unerregtem Zustande (in Ampère)	$\varepsilon = E - \mathcal{J}W$
4	350	0,00037	3,87
6	350	0,000118	5,6
8	350	0,0022	7,23
10	350	0,0037	8,7

Aus diesen Werten wurden die vier Kurven Fig. 2 für $E = 4$, $E = 6$, $E = 8$ und $E = 10$

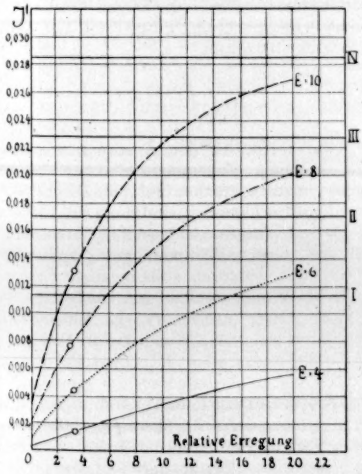


Fig. 2.

konstruiert. I, II, III und IV sind die Grenzwerte, denen die Kurven bei sehr grosser relativer Erregung zustreben.

Bei möglichst gleichstarker Erregung durch den Induktor wurden für $\mathcal{J}$ folgende Werte beobachtet (s. Tabelle II).

Tabelle II.

E	$\mathcal{J}$
4	0,00152
6	0,0043
8	0,0076
10	0,00132

Diese Werte sind in Fig. 2 eingetragen; es ergiebt sich aus ihnen in der That eine recht gute Übereinstimmung für die relative Grösse der Erregung (ungefähr 3).

Man hatte nun schon längst eine verschiedene „Empfindlichkeit" der Zellen nicht nur bei verschieden starker Erregung, sondern auch bei verschiedener Hilfsspannung erkannt. Im folgenden sind darum auch die Empfindlichkeitskurven für die vier angewandten verschiedenen Spannungen konstruiert worden. (Unter „Empfindlichkeit" der Zelle ist die Änderung des Galvanometerausschlages im Verhältnis zur Änderung der relativen Erregung verstanden.) Es war ja

$$\text{IV)} \qquad \mathcal{J}' = \frac{E - E\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{X+1}}{W}.$$

Dann ist also die Empfindlichkeit

$$\text{V)} \qquad \frac{d\mathcal{J}}{dX} = \frac{E}{W}\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{X+1} log\ nat\ \frac{E}{\varepsilon}.$$

Man erkennt aus dem Verlauf der Kurven Fig. 3, dass für verschieden starke relative Erregungen, verschiedene Hilfsspannungen am geeignetsten sind (zwischen $X = 14$ und $X = 20$ ist z. B. die Hilfsspannung von 8 Volt die günstigste, bei grösserer relativer Erregung 6 Volt u. s. f.).

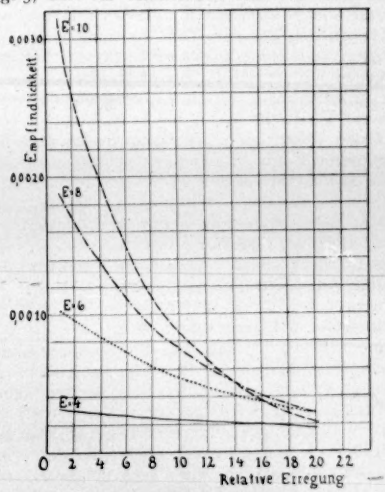


Fig. 3.

Leipzig, im Juni 1904.

(Eingegangen 15. Juni 1904.)

BESPRECHUNGEN.

J. Bauschinger, Tafeln zur theoretischen Astronomie. gr. 4. 148 S. mit 2 lithogr. Tafeln. Leipzig, Wilh. Engelmann. 1901. Gebdn. M. 12.—

Diese Tafelsammlung hat den Zweck die bei Bahnbestimmungen von Himmelskörpern häufig notwendigen tabellarischen Hilfsmittel einheitlich zu vereinigen, und man kann wohl in diesem Falle mit Recht sagen, dass sie einem Bedürfnisse abhilft. Bisher musste man die nötigen Daten z. T. aus den Lehrbüchern der Bahnbestimmungen, aus denjenigen der sphärischen Astronomie und den gewöhnlichen astronomischen Tafelwerken wie Albrecht u. dergl. einzeln zusammentragen. Der Verfasser hat die Sammlung in 6 einzelne Abschnitte zerfällt, von denen der erste die sehr häufig gebrauchten Tafeln der Verwandlung der verschiedenen Bogen- und Zeitmasse ineinander, sowie eine wichtige Tafel der Julianischen Tageszahlen enthält. Die ersteren Tafeln finden sich auch bei Albrecht, die letztere aber konnte immer nur aus den Jahrbüchern (dort mit Bezug auf den Jan. 1 hier auf Jan. 0 als Jahresanfang) entnommen werden. Ausserdem sind in diesem Teile noch die Tafeln für die Verwandlung von Sternzeit in mittlere Zeit und umgekehrt enthalten und zwar, wie hier besonders bemerkt werden soll, in der für die praktische Rechnung bequemen Form mit der Korrektion als Argument. Vielleicht hätte der Raum nicht gespart werden sollen um diese Tafeln in der noch bequemeren Form zu geben, in welcher sofort das Argument von Sekunde zu Sekunde fortschreitet, wodurch nur eine zweimalige Differenzbildung nötig wird, während hier eine dreimalige erforderlich ist, um die Korrektion bis auf 0,01 genau zu erhalten. — Auch die Aufnahme der Tafel zur Verwandlung von sexagesimal geteiltem Grad (90 teiligen) in dezimale Teile desselben ist sehr erfreulich; denn es ist gewiss nur eine Frage der Zeit, dass die dezimale Teilung wenigstens des Grades allgemein zur Einführung gelangen wird. Die Tafeln des zweiten Teiles dienen zur Ermittelung der wahren Anomalie aus der Zeit und umgekehrt in elliptischen, parabolischen und hyperbolischen Bahnen. Dabei ist zu bemerken, dass auch für die Lösung der Keplerschen Gleichung die graphische Methode mit aufgenommen und durch Beigabe eines entsprechenden Linienskelettes ermöglicht ist. Die Tafeln zur Lösung der Eulerschen und der Lambertschen Gleichungen, sowie die übrigen Tafeln, welche bei der Berechnung erster Bahnen cölestischer Körper gebraucht werden, sind im dritten Abschnitte zusammengestellt. — Der vierte enthält die Tafeln für die Berechnung spezieller Störungen und diejenigen, welche bei späteren Bahnverbesserungen nötig sind. — Im fünften Teile giebt der Verfasser die für die Reduktion sowohl der Bahnelemente, als auch einzelner Sternkoordinaten von einem Äquinoktium auf ein anderes nötigen Konstanten der Präzession, Nutation, Aberration und Parallaxe. Diese Tafeln enthalten zwar auch alle Lehrbücher, aber hier sind dieselben für lange Zeiträume gültig in sehr übersichtlicher Weise besonders gegeben. Diesen Daten liegen überall die Konstanten zu Grunde, welche von der Pariser Konferenz im Jahre 1895 als allgemein anzuwendende festgesetzt wurden (es sind meist die von S. Newcomb abgeleiteten). Endlich enthält der sechste Teil wieder eine Anzahl von Tafeln, die nicht nur für den Astronomen von Bedeutung sind, sondern welche auch bei anderen Rechnungen häufig Anwendung finden. Es gehören dahin die Tafeln der Interpolationskoeffizienten, diejenigen zur mechanischen Differentiation, eine Tafel der Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2}\, dt$$

und eine solche für den Ausdruck $x - \sin x$. Dazu kommen Zusammenstellungen astronomischer, mathematischer und geodätischer Konstanten und schliesslich sind noch die Elemente der grossen Planeten und speziell deren Massen nach den besten Bestimmungen gegeben und die von den letzteren abhängenden Faktoren, welche bei Störungsrechnungen von Nutzen sind.

L. Ambronn.

(Eingegangen 21. März 1904.)

Ernst Abbe: Gesammelte Abhandlungen. 1 Bd. Abhandlungen über die Theorie des Mikroskops. 8°. VIII u. 486 S. mit 2 Tafeln u. 29 Fig. im Text u. 1 Porträt des Verfassers. Jena, Gustav Fischer. 1904. M. 9.—, gebdn. M. 10.—.

Dieses nicht vom Verfasser selbst, sondern von Professor Ambronn herausgegebene, von Czapski bevorwortete Werk enthält die Abhandlungen über die Theorie des Mikroskops. Weitere Bände sollen die noch nicht eigentlich veröffentlichten Beiträge zur Mikroskopie, die auf andere wissenschaftliche Gegenstände bezüglichen Arbeiten und zuletzt die Ansprachen, Vorträge und Reden mehr volkswirtschaftlichen oder sozialpolitischen Inhalts bringen. Von den 22 Abhandlungen des ersten Bandes nun betreffen die Nummern 2, 7, 11, 14, 19 allgemein

optische Theorien, 3, 15, 16, 17, 18, 21 die Theorie des Mikroskops, 6, 9, 10, 20, 22 die Verbesserung des Mikroskops, 4 Haupt- und 1, 5, 8, 12, 13 Nebenapparate bezw. Methoden. Über die Bedeutung derselben etwas zu sagen, hiesse Eulen nach Athen tragen. Sie haben in erster Linie ein richtiges Verständnis der optischen Instrumente, insbesondere des Mikroskops, mit anbahnen helfen und sind von unvergänglichem Wert. Wenn auch die Vorrede meint, als „Gelegenheitsschriften" vermöchten sie kein Bild „des geistigen Schaffens" des Verfassers zu geben, so gilt doch auch hier: ex ungue leonem. Dem Kenner bietet die Darstellungsweise Abbes hohen Genuss. Der Band bildet einen wichtigen und reichen Abschnitt der Geschichte der Optik und lädt den Leser ein, an der „Quelle zu schöpfen". Abbe war nicht von Anfang an reiner Beugungstheoretiker. S. 81 in „Beiträge zur Theorie des Mikroskops" findet man die wichtige Anmerkung: „Der . . . Unterschied zwischen „Absorptionsbild" und . . . „Beugungsbild" ist von Abbe später fallen gelassen worden." Meine Überzeugung lässt mich aussprechen, dass auch das letzte Glied der Entwicklung kommen und nicht allein Erklärung und Benutzung, sondern auch die Erzeugung der optischen Instrumente nach beugungstheoretischen Gesichtspunkten erfolgen wird.

(Eingegangen 7. April 1904.)

S. J. Barnett, Elements of Electromagnetic Theory. (Elemente der elektromagnetischen Theorie.) New-York, The Macmillan Company. 1903.

Der Zweck des vorliegenden Buches, eines Bandes von 472 Textseiten, dürfte wohl am besten aus folgenden Worten der Vorrede ersichtlich werden: „Ich habe versucht, in dieser Abhandlung in systematischer und fest umschriebener Form eine einfache, strenge und vollkommen moderne Einleitung in die grundlegenden Prinzipien der elektromagnetischen Theorie zu bieten, zugleich mit einigen einfacheren ihrer interessantesten aussertechnischen Anwendungen. Das Werk macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit; es ist vielmehr für den ernsten Studierenden der Physik geschrieben, der — je nachdem es die Gelegenheit erfordert — ausgiebigen Gebrauch von ausführlicheren Werken, Handbüchern und Zeitschriften machen wird." — Der Verfasser wird seinen Zweck, wie ich glaube, vollauf erreichen. Das Werk berücksichtigt in ausgedehntestem Masse den heutigen Stand unserer Anschauungen über die in Frage stehende Materie: die Theorie der Ionen und der Elektronen, sowie die der elektrischen Schwingungen finden beispielsweise eingehende Behandlung. Die heute gebräuchlichen Messinstrumente werden beschrieben und ihre Theorie entwickelt. Der Verfasser legt besonderen Nachdruck auf Analogien zu mechanischen und elastischen Erscheinungen und trägt so zur Erleichterung des Verständnisses durch Veranschaulichung bei. Ausgiebiger Gebrauch wird von der Vektorenrechnung gemacht und der graphischen Darstellung — ich erwähne nur die zahlreichen Maxwellschen Diagramme — wird ein weiter Raum gewährt. Die Darstellung ist durchweg eine elegante. Sehr hübsch ist die Zusammenstellung der Dimensionen für die elektromagnetischen Einheiten in den verschiedenen Masssystemen, wie sie sich in übersichtlicher tabellarischer Form auf Seite 419 des Buches findet. Durch ausführliche Litteraturnachweise wird der Leser zu weiterem Quellenstudium geführt und ihm dasselbe erleichtert. — Ich möchte nicht versäumen, auf den mustergültigen Druck, sowohl des Textes als auch der zahlreichen Figuren, hinzuweisen. Einige vorhandene Druckfehler dürften bei einer Neuauflage des Buches unschwer vermieden werden. — Das Studium dieses Werkes dürfte sich trotz des fremdsprachlichen Textes auch für den deutschen Physiker, besonders für den Theoretiker, wohl als lohnend erweisen.

Max Iklé.

(Eingegangen 17. April 1904.)

H. Chipart, La théorie gyrostatique de la lumière. (Die gyrostatische Theorie des Lichtes.) 8°. 192 S. Paris. 1904.

Die elastische Theorie nimmt an, dass der Äther zwar Verschiebungen dehnender oder gleitender Art, nicht aber Umdrehungen Widerstand leiste; die gyrostatische das Gegenteil. Während erstere die potentielle Energie als Funktion von nur 6 statt 9 Grössen betrachtet und deshalb bei der Anwendung vielfach auf Schwierigkeiten stösst, vermag letztere, allgemeinere, den bisher vergeblich gesuchten Mechanismus der Transversalität aufzudecken. In ihren Anfängen bis auf Mac Cullagh (1839) zurückreichend, wurde sie 1890 von Lord Kelvin aufs neue angekündigt. Es ergeben sich aus ihr zwei Möglichkeiten: entweder die potentielle oder die kinetische Energie ist isotrop — wie das Gesetz vom optischen Ellipsoid zeigt — und der Koeffizient der isotropen Funktion ist für alle Medien konstant (Brechungs- und Reflexionsgesetz). Der Verfasser entscheidet sich mit Mac Cullagh für die Konstanz der kinetischen Energie. Die Verfolgung nun der Anwendung dieser Theorie auf die optischen Probleme würde ein eingehendes Studium dieses — scheint es — höchst beachtenswerten Buches erfordern; hierzu fehlt mir leider die Zeit.

Kapitel 1 behandelt die Bezeichnungen, die Symmetrie der krystallinischen Medien und das kinematische Studium ihrer Deformationen, ferner die Fundamentalhypothese von Green und die hieraus folgenden Gleichungen der analytischen Mechanik. Kap. 2 betrifft das Fortschreiten im gyrostatischen unendlichen Medium, analytisch und geometrisch (nach dem Prinzip von Hamilton; die Bewegungsgleichungen sind linear und haben konstante Koeffizienten). Kapitel 3 behandelt Reflexion, Refraktion und Dispersion sowie das Problem der einstrahligen Brechung von Mac Cullagh (statt ordentlicher und ausserordentlicher nur ein Strahl). Kapitel 4 betrifft die Bestätigung der Greenschen Gleichung durch die Fortpflanzung im unendlichen Mittel sowie der Bedingung der Transversalität als Folgerung aus dem Ausdruck für das Potential unter der Annahme der Kontinuität der Drucke und der Stabilität des Gleichgewichts. Kap. 5 behandelt die für die optischen Medien charakteristischen invarianten Oberflächen (optisches Ellipsoid) und deren Anwendung auf einige Erscheinungen, insbesondere die normale Dispersion in Krystallen. Zum Schluss sei mir eine Bemerkung gestattet: Man sollte hoffen, die Gesetze des Kreisels sowie überhaupt die physikalischen Grundgesetze auf eine möglichst einfache Konstitution des Äthers zurückführen zu können. Statt dessen werden dem Äther die gleichen Eigenschaften beigelegt, welche wir an den grossen Massen wahrnehmen. Schliesslich wird jedes einzelne Ätheratom schon eine komplizierte Maschine und Zirkelschlüssen Tür und Tor geöffnet. Mir will diese Entwicklung der Forschung nicht behagen.

Karl Strehl.

(Eingegangen 7. April 1904.)

L. A. Bauer, Die totale magnetische Energie der Erde. Terr. Magn. **8**, 97—111. 1904.

Die säkulare Variation des Erdmagnetismus kann durch zwei Ursachen hervorgerufen sein, die sowohl getrennt, als vereint wirksam sein können: durch Änderungen des magnetischen Momentes und durch Verlagerung des magnetischen Systems in der Erde. Während im letzteren Falle die Energie des gesamten magnetischen Erdfeldes konstant bleibt, verlangt erstere Ursache eine entsprechende Änderung derselben. Das Verhalten dieser Grösse ist also von entscheidender Bedeutung.

Zur Berechnung eröffnen sich zwei Wege; einmal jener aus dem rechtwinkligen Komponenten direkt, das andere Mal unter der Annahme der Existenz eines Potentiales aus diesem und der Vertikalkomponente allein. Beide Wege sind eingeschlagen worden und ergeben dieselben Resultate; der zweite Weg ist der rechnerisch einfachere. Das Material bilden die harmonischen Koeffizienten der verschiedenen Kugelfunktionsentwicklungen, die wir besitzen.

Das Ergebnis veranschaulicht am besten folgende Übersicht:

Epoche	Energie K^2	nach Potentialberechnung von
1829	0,03607	Erman-Petersen
1842,5	3637	Adams
1842,5	3659	Fritsche
1880	3538	Adams
1885	3525	Fritsche
1885	3519	Neumayer
1885	3548	Schmidt
Mittel 1838	0,03635	46 Jahre =
1884	3532	—0,00103.

Danach ergäbe sich eine Abnahme von 2,88 Proz., die überwiegend durch die Veränderungen des ersten harmonischen Gliedes gegeben ist. Verf. betont jedoch mit Recht, dass ein sicherer Schluss hieraus nicht gezogen werden darf, es bedarf hier erst einer kritischen Durchsicht der alten Koeffizientenwerte, am besten wäre eine neue Berechnung auf Grund unseres heutigen Beobachtungsmaterials, die denn der Verf. auch vornehmen will.

Von Interesse ist nun aber besonders die quantitative Vergleichung der Energie der magnetischen und der schweren Erde. Verf. berechnet, dass die Energie der Schwere in einem Oberflächenstück von 0,16 qmm gleich ist der magnetischen Energie über die ganze Erde, nämlich gleich 9×10^{24} Erg. A. Nippoldt.

(Eingegangen 2. Mai 1904.)

Harald Schütz, Die Fortschritte der technischen Physik in Deutschland seit dem Regierungsantritt Kaiser Wilhelms II. Rede. gr. 8. 16 S. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1904. Mark —,50.

Das Heft enthält eine Rede, die, zu Kaisers Geburtstag gehalten, einen Überblick über die wichtigeren Neuerungen in Physik und Technik geben soll. Das zu besprechende Gebiet ist in technische Mechanik, Akustik, Wärmelehre und Optik sowie Magneto- und Elektrotechnik eingeteilt. Die angeführten Neuerungen sind zum Teil etwas künstlich nach dieser Einteilung eingereiht. Die Rede schliesst, entsprechend ihrer Bestimmung, mit einer Huldigung an Kaiser Wilhelm II. H. Hort.

(Eingegangen 6. Mai 1904.)

Otto Marr, Die neueren Kraftmaschinen, ihre Kosten und ihre Verwendung. Für Betriebsleiter, Fabrikanten etc. sowie zum Handgebrauch von Ingenieuren und Architekten. gr. 8. III u. 66 S. München, R. Oldenbourg. 1904. Mark 3,—.

Das Buch, von einem Praktiker für die Praxis geschrieben, giebt in eingehenden und leicht verständlichen Tabellen auch dem Nichtfachmann Gelegenheit, sich über den Wettstreit zwischen Heissdampf-Kolbenmaschinen und -Turbinen (beide eventuell verstärkt durch Abwärmemaschinen) und den Gasmaschinen zu unterrichten. Ferner ermöglicht es das Buch Interessenten, sich überschlägig selbst ein Urteil über die für ihre Betriebe (— hauptsächlich sind kleine und mittlere Betriebe vorgesehen —) empfehlenswerten Maschinen nach Grösse, Anlage- und Betriebskosten zu bilden. H. Hort.

(Eingegangen 6. Mai 1904.)

Bernh. Neumann, Die Metalle. Geschichte, Vorkommen und Gewinnung nebst ausführlicher Produktions- und Preisstatistik. gr. 8. VIII und 421 S. mit zahlreichen Tabellen und 26 farbigen Tafeln. Halle, Wilh. Knapp. 1904. Mark 16.—.

Das Buch ist eine vom „Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses" preisgekrönte Arbeit. In volkstümlicher Weise gibt es eine Geschichte der Erzverarbeitung von den ältesten Zeiten bis zur Jetztzeit und damit ein gut Teil Kulturgeschichte fast aller Völker der Erde. Namentlich in dieser Beziehung ist die reichhaltige Arbeit als besonders wertvoll anzusehen. Die häufige Anführung der Quellen aus den klassischen Geschichtschreibern, interessant für jeden Altphilologen, zeigt uns, dass auch in Bezug auf die Metallgewinnung „alles schon einmal dagewesen ist". Die statistischen Tabellen und farbig ausgeführten Tafeln über Produktion und Preis der Metalle innerhalb der letzten 50 Jahre sind entsprechend den Anforderungen unseres Zeitalters der Statistik ausführlich und klar angelegt. Die wissenschaftliche Seite der Metallgewinnung fehlt vollständig.

H. Hort.

(Eingegangen 6. Mai 1904.)

Bernh. Neumann, Tafeln zur Metallstatistik. gr. 8. Tafel I—III: Gold-Kupfer-Eisen. In Farbendruck. Mit Erläuterungen. Halle, Wilh. Knapp. 1904. Mark 7,50 (einzelne Tafeln Mark 3,—).

Zu dem Buch von Neumann, Die Metalle, Geschichte, Vorkommen und Gewinnung, erscheinen die statistischen Produktions- und Preistafeln in Wandkartenformat. Ihre Verwendung ist gedacht in erster Linie für Lehrzwecke auf technischen Hochschulen und Bergakademien, sowie in Gewerbe- und Handelsschulen.

H. Hort.

(Eingegangen 6. Mai 1904.)

Stolze, F., Optik für Photographen. Unter besonderer Berücksichtigung des photographischen Fachunterrichtes. (Encyklopädie der Photographie. Heft 49.) Mit 107 in den Text gedruckten Abbildungen. 8. XII u. 172 S. Halle a. S. Wilhelm Knapp. 1904. M. 4,—.

In durchaus elementarer Weise behandelt das vorliegende Werkchen die Optik der Linsensysteme und die Grundlagen der allgemeinen Optik, soweit dieselben für den Photographen von Wichtigkeit sind. Die Darstellung ist sachgemäss und klar.

E. Bose.

(Eingegangen 3. Juni 1904.)

O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. 2. Band: Lehre vom Schall (Akustik). — Lehre von der strahlenden Energie. Übersetzt von H. Pflaum. gr. 8. XXII u. 1056 S. Mit 658 Abbildungen und 3 Stereoskopbildern. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1904. M. 18,—, gebunden M. 20,—.

Das Verdienst, zur Übersetzung dieses ausgezeichneten Lehrbuches aus dem Russischen ins Deutsche angeregt zu haben, gebührt, zum mindesten zum Teil, Ostwald. Und in der That ist diese Anregung ein Verdienst zu nennen, denn, wie der vorliegende Band zeigt, ist das Chwolsonsche Lehrbuch so eigenartig und in jeder Hinsicht modern geschrieben, dass es den besten deutschen Lehrbüchern an die Seite gestellt zu werden verdient. Nicht nur sind die neuesten Errungenschaften der Wissenschaft schon wohl eingeordnet, so die Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen, die Anwendung der Interferenzen an planparallelen Platten zur Auflösung der feinsten Spektrallinien und vieles andere, es ist auch manches andere in so eigenartiger und anregender Weise dargestellt, dass es ganz besonderes Interesse erweckt, hierfür ist besonders die Akustik charakteristisch. Klarheit der Sprache und eine Fülle ausgezeichneter Figuren machen die Lektüre besonders fesselnd. Viel Wert gelegt ist auch auf Hervorhebung geschichtlicher Details. Am Ende eines jeden Abschnittes findet sich eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Litteratur. Das Werk, dessen dritter Band schon unter der Presse ist, wird im ganzen einen Umfang erhalten, wie Wüllners grosses Lehrbuch der Experimentalphysik und da nach den Besprechungen über die schon lange vollständig vorliegende russische Ausgabe das ganze Werk dem vorliegenden zweiten Bande ebenbürtig zu sein scheint, so kann Chwolsons Werk nur in jeder Beziehung warm empfohlen werden.

E. Bose.

(Eingegangen 3. Juni 1904.)

Andrew Gray, Lehrbuch der Physik. Autorisierte deutsche Ausgabe von Prof. Dr. Felix Auerbach. gr. 8. I. Band. Allgemeine und spezielle Mechanik. XXIV u. 838 S. mit 400 Abbildungen. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1904. M. 20,—, geb. M. 21,—.

Die meisten Physiker werden sicherlich beim Erscheinen dieses neuen Lehrbuchs der Physik ihre Verwunderung darüber ausgedrückt haben, dass die Verlagsbuchhandlung von F. Vieweg schon wieder ein ausführliches Lehrbuch der Physik auf den deutschen Büchermarkt bringt. Neben den „Wüllner" und „Müller-Pouillet-Pfaundler", die bisher wohl am meisten gelesen wurden, sind im Erscheinen begriffen, das Handbuch von Winkelmann, das ausführliche Lehrbuch von Chwolson und jetzt kommt noch dazu das vorliegende. Es könnte scheinen, als ob der Markt mit derartigen Büchern überschwemmt würde, und doch möchte der Referent das Graysche nicht missen. Es gewährt zunächst einen Einblick in die oft eigenartige Behandlung der Physik in dem Land, dem sie einen grossen Teil ihrer Fortschritte verdankt. Demgemäss weicht die Darstellung, die Auswahl des Stoffes, das Verhältnis zwischen Erfahrung und Theorie und manches andere von dem bei uns üblichen ab. So enthält der Band I eine Reihe von Problemen, welche in deutschen grösseren Lehrbüchern meist fehlen, z. B. die Kinematik und Geometrie der Bewegung, die graphische Statik, das Gleichgewicht und die Bewegung einer Kette, die Gezeiten u. s. w., wobei viele interessante Fragen aus dem täglichen Leben, der Technik und Geophysik erörtert werden. Das Buch vereinigt ferner zwei Eigenschaften, deren Verschmelzung dem Verfasser, dem Nachfolger des grossen Lord Kelvin auf den Glasgower Lehrstuhl, trefflich gelungen ist. Das Buch beginnt nämlich mit den elementarsten Dingen in breitester, für den Lernenden geeignetster Darstellung und es steigt trotzdem zu den höchsten Höhen hinauf, wobei aber stets nur die einfachsten Lehrsätze der Infinitesimalrechnung benutzt werden. Ich glaube, dass das Buch gerade wegen der Einfachheit und Ausführlichkeit der mathematischen Beweise, und der steten Anwendung der so erhaltenen Resultate auf Probleme des täglichen Lebens für den Anfänger das beste Mittel ist, um ihn in die theoretische Physik einzuführen.

Wie in allen anderen Gebieten, so ist auch bei den ausführlichen Lehrbüchern der Physik eine Arbeitsteilung eingetreten. Der Müller-Pouillet stellt den Versuch an die Spitze und mathematische Beweise treten ganz in den Hintergrund. Die Lehrbücher von Wüllner und Chwolson stehen, was die Anforderungen an die mathematischen Kenntnisse des Lesers anbetrifft, auf einer etwas höheren Stufe, trotzdem sind beide Lehrbücher der Experimentalphysik. Bei dem vorliegenden Buch von Gray treten der Versuch und die daraus sich ableitenden Beziehungen mehr in den Hintergrund, dagegen wird der Hauptnachdruck auf die Prinzipien und die daraus auf mathematischem Wege gewonnenen Resultate gelegt, wobei aber die Darstellung stets für den Anfänger berechnet bleibt. Wie schon erwähnt, ist das Buch als Einführung in die mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme trefflich geeignet; für den Anfänger wäre allerdings zu wünschen, dass manche allzu spezifisch englische Abschnitte nicht einfach übersetzt, sondern umgearbeitet wären. G. C. Schmidt.

(Eingegangen 5. Juli 1904.)

Berichtigung.

In der Mitteilung von Guggenheimer, diese Zeitschrift 1904 No. 14 muss es S. 399 Z. 8 v. o. statt „starke Körper" selbstverständlich „feste Körper" heissen.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Es habilitierten sich: Dr. F. Harms für Physik, Dr. Pauly für Chemie, beide in Würzburg.

Berufungen: Prof. Dr. K. Runge für angewandte Mathematik von Hannover nach Göttingen. Prof. E. Wichert für Physik von Göttingen nach Königsberg. Prof. P. Curie auf einen für ihn neu gegründeten Lehrstuhl für Physik an der Pariser Universität.

Es erhielt: Prof. Simon, Göttingen 5000 Mark für Forschungen auf dem Gebiete der Elektrotechnik von der deutschen Gesellschaft für Industrie. Prof. Dewar in London 24000 Mark für Untersuchungen über das Verhalten von Stahl und Legierungen bei tiefen Temperaturen von Andrew Carnegie.

Es starb: Prof. Dr. F. Eisenlohr (Mathematik) in Heidelberg.

Gesuche.

Für das physikalische Institut der Technischen Hochschule in Darmstadt wird zu Anfang Oktober ein

Assistent

gesucht. Bewerbungen sind zu richten an Prof. Dr. **K. Schering, Darmstadt**, Hochschulstrasse 2.

Für die Redaktion verantwortlich Privatdozent Dr. Emil Bose in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.